

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-283874

(43)Date of publication of application : 15.10.1999

(51)Int.Cl.

H01G 9/02  
H01G 9/035  
H01G 9/028  
H01G 9/04

(21)Application number : 10-350072

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.12.1998

(72)Inventor : SAITO KATSUYO  
NITTA YUKIHIRO  
TADA HIROSHI  
IWAMOTO SHIGEYOSHI

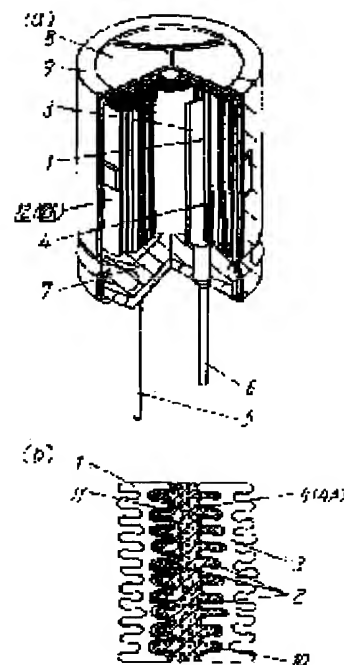
(30)Priority

Priority number : 10 15269 Priority date : 28.01.1998 Priority country : JP

## (54) ELECTROLYTIC CAPACITOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an electrolytic capacitor with high breakdown voltage, which has superior impedance characteristics, leakage current and reliability.  
**SOLUTION:** This electrolytic capacitor has a constitution using a capacitor element 12, which has an anode foil 1 comprising a valve-action metal in which a dielectric surface oxide film is formed on the surface, a cathode foil 3, solid organic conducting material 2 formed between the anode foil 1 and the cathode foil 3 and driving an electrolyte solution 10. Thus, the electrolytic capacitor at the high withstand voltage having the excellent impedance characteristics, leakage current and reliability can be realized.



## \* NOTICES \*

JP0 and INPIIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] Anode foil which consists of a valve action metal in which a dielectric oxide film was formed on the surface, and cathode foil. An electrolytic condenser which consists of an obturation member which closes an opening of a capacitor element which consists of a solid organicity conducting material formed between the above-mentioned anode foil and cathode foil, metal casing of the shape of a cylinder like object with base which stores this capacitor element with an electrolysis solution for a drive, and this metal casing.
- [Claim 2] The electrolytic condenser according to claim 1 which is what a solid organicity conducting material becomes from an organic semiconductor, either of the conductive polymers, or both.
- [Claim 3] The electrolytic condenser according to claim 2 with which an organic semiconductor consists of 7, 7, 8, 8-tetracyano quinodimethane complex, and its derivative.
- [Claim 4] A conductive polymer Pyrrole, aniline, a thiophene, ethylene dioxythiophene. The electrolytic condenser according to claim 2 which is one or more sorts chosen from polymer of sulfonation aniline, sulfonation pyrrole, a sulfonation thiophene, sulfonation ethylene dioxythiophene, and these derivatives.
- [Claim 5] The electrolytic condenser according to claim 4 which is one or more sorts as which a conductive polymer is chosen from drying residual polymers of a liquid phase chemical polymerization constituent, a vapor-phase-polymerization constituent, a liquid phase-electrolytic polymerization constituent, and a soluble polymer solution.
- [Claim 6] Polypyrrole, polyethylene dioxythiophene which a conductive polymer formed by chemical polymerization. The electrolytic condenser according to claim 4 or 5 which is one or more sorts chosen from poly aniline, polypyrrole formed by electrolytic polymerization, polyethylene dioxythiophene, poly aniline, and drying residual sulfonation poly aniline produced by making dry a soluble poly aniline solution.
- [Claim 7] An electrolytic condenser of any one statement of claim 1-6 which dissolves organic acid salt and an inorganic acid salt in an organic solvent in which an electrolysis solution for a drive can immerse in a solid organicity conducting material, and can swell it.
- [Claim 8] In a base from which an electrolyte in which an electrolysis solution for a drive is dissolved constitutes an electrolyte, a hydrogen-ion density in solution of hydroxide of a base in case concentration of hydroxide of a base or a base is [ measurement temperature ] 30 \*\* at 1 % of the weight, or a base — 1.0 — the electrolytic condenser according to claim 7 which are a  $\times 10^{-13}$  mol / more than dm<sup>3</sup>.
- [Claim 9] The electrolytic condenser according to claim 8 which is one or more sorts as which a base which constitutes an electrolyte is chosen from the 4th class salt of a compound which has an alkylation amidine group, and a compound which has an alkylation amidine group, the third class amine, and ammonium.
- [Claim 10] The electrolytic condenser according to claim 9 which is one or more sorts chosen from an imidazole compound, a benzimidazole compound, and alicyclic amidine compounds by which the 4th class salt of a compound which has an alkylation amidine group was formed into 4 class with an alkyl group or an arylated alkyl group of the carbon numbers 1-11.
- [Claim 11] The 4th class salt of a compound which it has an alkylation amidine group. The 1-methyl-1,8-diazabicyclo [5,4,0] undecene 7, the 1-methyl-1,5-diazabicyclo [4, 3, 0] nonene- 5, 1, and 2, 3-trimethyl imidazolinium, 1,2,3,4-tetramethyl imidazolinium, 1,2-dimethyl- 3-ethyl-imidazolinium, 1,3,4-

trimethyl 2-ethyl imidazolinium, 1,3-dimethyl- 2-heptyl imidazolinium, 1,3-dimethyl- 2-(-3' heptyl) imidazolinium, 1,3-dimethyl- 2-dodecyl imidazolinium. The electrolytic condenser according to claim 10 which is one or more sorts chosen from 1,2,3-trimethyl 1,4,5,6-tetrahydro pilus MIJUMU, 1,3-dimethyl imidazolinium, 1-methyl-3-ethyl-imidazolinium, 1, and 3-dimethylbenzo imidazolinium.

[Claim 12] The electrolytic condenser according to claim 11 whose electric conductivity at measurement temperature of 30 \*\* of an electrolysis solution for a drive the boiling point of a solvent of an electrolysis solution for a drive is not less than 200 \*\*, and is 1.0 or more mS/cm and whose sparks generated voltage is more than 80V.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]In this invention, a solid organicity conducting material and the electrolysis solution for a drive are used together and used.

Therefore, it is related with the electrolytic condenser of the high withstand voltage excellent in an impedance characteristic, a leakage current characteristic, and reliability.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, what excels [large scale] elegance in the impedance characteristic in the high frequency region conventionally also about the electrolytic condenser which is electronic parts is called for with digitization of electronic equipment, and high-frequency-izing. In order to meet such a demand, improvement in the conductivity of the electrolysis solution for a drive (henceforth an electrolysis solution). Or many trials in which the conductive complexes produced by electric-conduction-izing sheet-shaped insulators, such as reduction of resistance of a separator or paper, cloth, a nonwoven fabric, or a high polymer film, are used as a separator have been performed. [0003]As a trial of electric-conduction-izing of a separator, methods, such as a foldout of carbon fiber or particles, mixing, or composite-izing with graphite powder, are proposed. The method of making a conductive polymer form in the surface by chemical oxidation polymerization from the monomer of pyrrole, a thiophene, or aniline is indicated (refer to JP.64-90517A).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, there is a limit in improvement in the conductivity of an electrolysis solution in the above-mentioned conventional composition. The conductivity is 10 - about 10 mS/cm of numbers as it is high now [of today], and it does not result in the electrolysis solution which has still sufficient electric conductivity, and the electrolysis solution-type electrolytic condenser which has sufficient impedance characteristic is not obtained. [0005]On the other hand, although reduction of separator thickness, low-density-izing, and equalization of the diameter of puncturing are performed and a change to a polymers nonwoven fabric from paper, etc. have been made as a measure of resistance of reduction of a separator, the effect of still sufficient low-resistance-izing is not acquired by problems, such as insufficient strength accompanying low-density-izing.

[0006]The separator electric-conduction-ized by a foldout or mixing of carbon fiber or particles had SUBJECT that electrical conductivity was not yet enough and the thing of low density was hard to be obtained. When graphite powder and the composite-ized separator were used, it had SUBJECT called the short increase by omission of graphite powder, and distribution into an electrolysis solution.

[0007]On the other hand by the method of making a conductive polymer forming in the surface by chemical oxidation polymerization from the monomer of pyrrole, a thiophene, or aniline, the influence of degradation of the dielectric oxide film by an oxidizer, and transformation of a conductive polymer - it being difficult for rated voltage to constitute the electrolytic condenser exceeding 35V, since there is almost no sex (defective part restoration capability of a dielectric oxide film), and, When these were constituted, there was a case where increase of the leakage current and the short circuit between the anode-negative poles occurred during aging processing and an elevated-temperature examination.

[0008]This invention solves such conventional SUBJECT and it aims at providing the electrolytic condenser of the high withstand voltage excellent in an impedance characteristic, a leakage current characteristic, and reliability.

[0009]

[Means for Solving the Problem]In order to solve an aforementioned problem, an electrolytic condenser of this invention is considered as composition using a capacitor element which consists of a solid organicity conducting material formed between the anode which consists of a valve action metal in which a dielectric oxide film was formed on the surface, the negative pole, and the above-mentioned anode and the negative pole, and an electrolysis solution for a drive. By this this invention, an electrolytic condenser excellent in an impedance characteristic, a leakage current characteristic, and reliability with high withstand voltage can be obtained.

[0010]

[Embodiment of the Invention]The anode foil which consists of a valve action metal in which the invention of this invention according to claim 1 formed the dielectric oxide film in the surface, It has composition which consists of an obturation member which closes the opening of the capacitor element which consists of a solid organicity conducting material formed between cathode foil, and the above-mentioned anode foil and cathode foil, the metal casing of the shape of a cylinder like object with base which stores this capacitor element with an electrolysis solution, and this metal casing. According to this composition, by using the high conductivity of a solid organicity conducting material. At the same time the electrolytic condenser which could decrease resistance of a between remarkably very much in the electric conduction-ized portion, and was excellent in the impedance characteristic as a result is obtained easily. By combining the electrolyte which has the restoration capability of the dielectric oxide film of a valve action metal, and making it intervene, it has the operation that the low electrolytic condenser of the leakage current which has high withstand voltage can be constituted.

[0011]The invention according to claim 2 to 3 a solid organicity conducting material in the invention according to claim 1 An organic semiconductor. According to [use an organic semiconductor as 7, 8, 8, a tetracyano quinodimethane complex and its derivative (henceforth TCNQ complexes) in detail, and ] this composition, it is melting in TCNQ complexes. - It is impregnated, Since even the inside of the pit of the anode by which the etching process was carried out can fully be filled up with the layer of the solid organicity conducting material which has high conductivity, the electrolytic condenser which was excellent in the impedance characteristic also in especially a not less than 100-kHz high frequency region is obtained. The capacitor element which wound anode foil and cathode foil around the separator base material via direct spreading or a separator base material for TCNQ complexes, Since conductivity can be made to reveal easily by impregnating the TCNQ(s) solution which carried out heat melting of 1 set or the capacitor element laminated 2 or more sets, and carrying out cooling solidification of the anode and the negative pole after that via a separator base material. It has the operation that the electrolytic condenser which was easily excellent in the impedance characteristic is obtained.

[0012]The invention according to claim 4 to 6 a conductive polymer in the invention according to claim 2 Pyrrole, Aniline, a thiophene, ethylene dioxythiophene, sulfonation aniline, Sulfonation pyrrole, a sulfonation thiophene, sulfonation ethylene dioxythiophene, and these derivatives. It is considered as the polymer of (these being named generically and calling it a polymerization nature monomer hereafter) (claim 4). A method according the formation method of the polymer to liquid phase chemical polymerization, a method by gaseous phase chemical polymerization. Adopt the method by liquid phase-electrolytic polymerization, and the method (claim 5) of drying a soluble polymer solution for which it was most suitable, the conductive polymer obtained as a result. Polypyrrole, polyethylene dioxythiophene which were formed by chemical polymerization, It is what (claim 6) was made into poly aniline, the polypyrrole formed by electrolytic polymerization, polyethylene dioxythiophene, poly aniline, and the drying residual sulfonation poly aniline produced by making dry a soluble poly aniline solution. According to this composition, in the solution which contains the above-mentioned polymerization nature monomer and a suitable oxidizer at least, in a liquid phase polymerization, are a capacitor element immersing - polymerizing, and in the case of electrolytic polymerization. By immersing, energizing - polymerizing, a capacitor element in the solution which contains the above-

mentioned polymerization nature monomer and a suitable oxidizer at least in the case of a vapor phase polymerization. By installing a capacitor element into the gaseous phase which contains the above-mentioned polymerization nature monomer at least after immersing a capacitor element in the solution containing an oxidizer suitable at least (or pulling up after immersion desiccation). Since even the inside of the pit of the anode by which the etching process was carried out can fully be filled up with the layer of the solid organicity conducting material which has high conductivity, the electrolytic condenser which was excellent in the impedance characteristic also in especially a not less than 100-kHz high frequency region is obtained. Since conductivity can be made to reveal easily by carrying out the vapor phase polymerization of the conductive polymer to a separator base material, the anode, or the negative pole directly, it has the operation that the electrolytic condenser which was easily excellent in the impedance characteristic is obtained.

[0013] Since these conductive polymers have high compatibility with the electrolysis solution which mainly comprises an organic matter and this can be promptly swollen - spread promptly even inside a conductive polymer when an electrolysis solution is impregnated. When the capacitor element with which the dielectric oxide film was covered is constituted from a conductive polymer, the capability to restore a dielectric oxide film can be maintained highly.

[0014] The invention according to claim 7 is taken as the electrolysis solution which dissolved organic acid salt and an inorganic acid salt in the organic solvent which can immerse an electrolyte in an organic conducting material and can swell it in the invention of any one statement of claim 1-6. Since an electrolysis solution can swell - diffuse promptly even inside a conductive polymer promptly as above-mentioned according to this composition. When the capacitor element with which the dielectric oxide film was covered is constituted from a conductive polymer, it has the operation that the capability to restore a dielectric oxide film is highly maintainable.

[0015] In the base which constitutes an electrolyte in the electrolyte in which an electrolysis solution is made to dissolve the invention according to claim 8 in the invention according to claim 7. The concentration of hydroxide of a base or a base has composition using the thing a  $1.0 \times 10^{-13}$  mol / more than  $\text{dm}^3$  of the hydrogen-ion density in the solution of hydroxide of a base in case measurement temperature is 30 °C at 1 % of the weight, or a base, it is the electrolytic condenser limited to at least one or more chosen from the group of the 4th class salt of the compound which has an alkylation amidine group for the base which constitutes an electrolyte as the example, and the compound which has an alkylation amidine group, the third class amine, and ammonium. According to this composition, it has the operation that a capacitor with few problems on the reliability of a break through of an electrolysis solution can be constituted.

[0016] A hydrogen-ion density in the electrolysis solution which consists of an electrolyte of the base (for example, tetra alkylammonium and tetra alkyl phosphonium) of the strong base nature of less than a  $1.0 \times 10^{-13}$  mol /  $\text{dm}^3$ . In the examination which attains to the long time under an elevated-temperature-highly humid combinational environment (for example, 60 °C-95%RH) when a capacitor is constituted from composition of this invention. Since it is easy to damage an obturation member under the influence of the base of strong base nature and easy to generate a liquid spill as a result, reliability is not enough practically and preferred.

[0017] The compound for which the base from which the invention according to claim 9 constitutes an electrolyte in the invention according to claim 8 has an alkylation amidine group. It is a thing of composition of having been referred to or more as at least one chosen from the group of the 4th class salt of the compound which has an alkylation amidine group, the third class amine, and ammonium. Since the hydrogen-ion densities in the solution of hydroxide of a base in case the concentration of hydroxide of a base or a base is [ measurement temperature ] 30 °C at 1 % of the weight, or a base are a  $1.0 \times 10^{-13}$  mol / more than  $\text{dm}^3$  each of these electrolytes, it has the operation of being hard to generate the liquid spill in which the above strong base nature originates. [0018] The imidazole compound for which the 4th class salt of the compound in which the invention according to claim 10 has an alkylation amidine group in the invention according to claim 9 was formed into 4 class with the alkyl group or arylated alkyl group of the carbon numbers 1-11. It has composition using one or more sorts chosen from a benzimidazole compound and alicyclic amidine compounds. When hydroxide ion arises by an electrolysis reaction in an electrolysis solution according to this composition, since the reaction velocity of the reaction-decomposition ring

breakage of hydroxide ion and the amidine group of N-C-N is large. An electrolytic product can disappear promptly and, as a result, it has the operation that the liquid spill to the exterior of an electrolysis solution can be prevented also under elevated-temperature-highly humid.

[0019] In the invention according to claim 10 the invention according to claim 11. The 4th class salt of the compound which it has an alkylation amidine group The 1-methyl-1,8-diazabicyclo [5.4.0] undecene 7, the 1-methyl-1,5-diazabicyclo [4.3.0] nonene- 5, 1, and 2, 3-trimethyl imidazolinium, 1,3-dimethyl imidazolinium, 1,3-dimethyl- 2-heptyl imidazolinium, 1,3-dimethyl- 2-(3'-heptyl) imidazolinium, 1,3-dimethyl- 2-dodecyl imidazolinium, it has composition using one or more sorts chosen from 1,2,3-trimethyl 1,4,5,6-tetrahydro pilus MJIJUMU, 1,3-dimethyl imidazolinium, 1-methyl-3-ethyl-imidazolinium, 1, and 3-dimethylbenzo imidazolinium. Since according to this composition conductivity of an electrolysis solution can be made high and also it excels also in heat resistance, it has the operation that an electrolytic condenser with low impedance which can prevent the liquid spill to the exterior of the electrolysis solution under elevated-temperature-highly humid, and also was excellent in high temperature oxidation stability can be provided.

[0020] The invention according to claim 12 is a thing of composition of the boiling point of the solvent of an electrolysis solution having been not less than 200 °C, having made conductivity at the measurement temperature of 30 °C of an electrolysis solution into 1.0 or more mS/cm, and having made the sparks generated voltage more than 80V in the invention according to claim 11.

Modification of the appearance by the rise of the capacitor internal pressure which is produced by heat treatment at the time of the surface mounting which is SUBJECT of the electrolytic condenser for surface mounting (a capacitor is also put to a substrate and a temperature high together for soldering) according to this composition. Since the soldering defects in the case of mounting accompanying this, etc. have the high boiling point of an electrolysis solution solvent (steam pressure is low), it is hard to produce, and also since conductivity is high, impedance performance is also securable, and since a sparks generated voltage is also high enough, it has the operation that an electrolytic condenser with high withstand voltage can be constituted.

[0021] In the organization electrolytic condenser for surface mounting which constituted the obturation member using India rubber. In order that the adsorption moisture contained in the electrode foil of a capacitor element, the separator, the solid electrolyte, and the obturation member of rubber, adsorption moisture adhering to a case inner surface, etc. may steam-ize at a stretch under the elevated temperature at the time of surface mounting. Although the pressure buildup inside a capacitor becomes remarkable and airtight [ of a capacitor / poor ] and the elutriation of an obturation member arise, the total pressure inside the capacitor at the time of mounting can be dropped by making the electrolysis solution using a solvent with the high (steam pressure is low) boiling point contain. Therefore, since the pressure buildup inside a capacitor can be controlled and soldering defects etc. can be improved by making a liquid component (here electrolysis solution) contain in addition to the electrolyte of a solid oxide type, it is desirable.

[0022] The boiling point as a not less than 200 °C electrolysis solution solvent, 3-alkyl 1,3-oxazolidine 2-one. On (twist concrete target, 260 °C of 3-methyl-1,3-oxazolidine 2-one-boiling point), 1,3-dialkyl 2-imidazolidinone other than 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone. (Specifically, 236 °C of 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone-boiling point), 1,3-dipropyl- 2-imidazolidinone : 255 °C of boiling points, 230 °C of 1-methyl-3-ethyl-2-imidazolidinone-boiling points, 1,3,4-trialkyl 2-imidazolidinone. On (twist concrete target, 241 °C of 1,3,4-trimethyl 2-imidazolidinone-boiling point), 1,3,4,5-tetra alkyl 2-imidazolidinone. On (twist concrete target, 249 °C of 1,3,4,5-tetramethyl 2-imidazolidinone-boiling point), annular lactone. On (twist concrete target, 204 °C of gamma-butyrolactone-boiling point), polyhydric alcohol. Specifically, 201 °C of ethylene glycol-boiling points, 290 °C of glycerin-boiling point, carbonate (ethylene carbonate: specifically 238 °C of boiling points, propylene carbonate : 242 °C of boiling points), etc. can be illustrated from (

[0023] Next, the conventional example as the concrete embodiment and comparative example of this invention is explained based on an accompanying drawing.

[0024] In [ drawing 1 (a) and (b) ] is the key map to which the important section of the partial section perspective view and allotropic child who showed the composition of the electrolytic condenser of this invention was expanded, and [ drawing 1 (b) ]. After carrying out surface roughening of the surface by an etching process, the dielectric oxide film 11 is formed by oxidation treatment. The anode foil 1

which consists of aluminium foil in which the solid organicity conducting material 2 was formed on the surface, and aluminium foil via the separator 4 between the cathode foil 3 which carries out an etching process Winding. Or after rolling round the cathode foil 3 which carries out the etching process of the anode foil 1 which consists of aluminium foil which formed the dielectric oxide film 11 by oxidation treatment after carrying out surface roughening of the surface by an etching process, and the aluminium foil via the electrolytic paper 4A, Produce the above-mentioned electrolytic paper 4A, and the capacitor element 12 or 12A is produced by one method of the carbonization treatment by carrying out high temperature processing of this. The solid organicity conducting material 2 is formed between such dielectric oxide films 11 and cathode foil 3, this is impregnated in the electrolysis solution 10 and the capacitor element 12 or 12A is constituted by swelling - permeating in the solid organicity conducting material 2. As shown in drawing 1 (a), store these capacitor elements 12 and 12A to the metal casing 8 of aluminium of closed-end cylindrical shape, and. The anode lead 5 for external derivation and the negative pole lead 6 which drew the release end of the metal casing 8 of this aluminium from each of the anode foil 1 and the cathode foil 3 by the obturation member 7 which consists of rubbers are closed so that the obturation member 7 may be penetrated, The lateral portion of the metal casing 8 is covered with the armored tube 9.

[0025]Drawing 2 (a) As - (g) shows the manufacturing process for manufacturing the anode foil 1 for the electrolytic condensers of this invention collectively and shows it first to drawing 2 (a). Oxidation treatment is performed to the etching foil 22 (drawing 2 (b)) produced by carrying out the etching process of the aluminium foil 21, and the anode foil 1 in which the dielectric oxide film 11 was formed is produced (drawing 2 (c)). Then, it is impregnated into the solution 23 containing the polymerization nature monomer which can constitute a conductive polymer layer for this anode foil 1 as shown in drawing 2 (d). After pulling up it, the anode foil 1 which formed the solid organicity conducting material 2 in the surface as shown in drawing 2 (f) consists of carrying out heating (desiccation is included) processing using the heating furnace 24, as shown in drawing 2 (e). Then, as shown in drawing 2 (g), the capacitor element 12 is constituted by winding the cathode foil 3 which carries out the etching process of the anode foil 1 constituted as mentioned above and the aluminium foil 21 on both sides of the separator 4. The process after this is the same as that of the above-mentioned manufacturing method, and store the capacitor element 12 to the metal casing 8 of closed-end cylindrical shape with the electrolysis solution 10, and. The anode lead 5 for external derivation and the negative pole lead 6 which drew the release end of the metal casing 8 from each of the anode foil 1 and the cathode foil 3 by the obturation member 7 are closed so that the obturation member 7 may be penetrated, and the lateral portion of the metal casing 8 is covered with the armored tube 9.

[0026]Next, the electrolysis solution used for the electrolytic condenser of this invention is explained concretely. It is desirable to use as a main solvent gamma-butyrolactone and/or ethylene glycol (the boiling point of all is not less than 200 °C) which are the organic solvents which can swell to stability and an organic conducting material electrochemically as a solvent of the electrolysis solution of the electrolytic condenser of this invention. In addition to this, other dissolving organic solvents may be mixed with gamma-butyrolactone and/or ethylene glycol as a sub solvent for the purpose of an improvement of the low-temperature characteristic or improvement in withstand voltage, but the sub solvent does not need to be an organic solvent which can swell to an organic conducting material. [0027]As a sub solvent, to the organic solvent of not less than 200 °C of boiling points mentioned above, in addition, polyhydric alcohol system solvent; propylene glycol, A diethylene glycol, 1,4-butanediol, polyoxyalkylene polyol, Lactone system solvent; gamma-valerolactone, delta-valerolactone, 3-ethyl-1,3-oxazolidine 2-one, Water, an amide system solvent; N-methylformamide, N,N-dimethylformamide, N-methylacetamide, an ether system solvent; Methanol, 1, 2-dimethoxyethane, 1-ethoxy-2-methoxyethane, 1,2-diethoxyethane, a nitrile system solvent; Acetonitrile, 3-methoxy propionitrile, a furan system solvent; 2,5-dimethoxytetrahydrofuran, 2-imidazolidinone system solvent; 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone is independent, or two or more sorts of mixed solvents are mentioned.

[0028]As for the mixture ratio of a solvent, in the case of a mixed solvent system, it is desirable for the solvent of less than 200 °C of boiling points to be 40 or less copies to 100 copies of solvents of not less than 200 °C of boiling points. If the content of the solvent of less than 200 °C of boiling points exceeds 40 copies, since the heat resistance at the time of constituting the electrolytic condenser for surface mounting will fall and an incidence rate with poor soldering will become high, it

is not desirable.

[0029]As an example of the third class amine used for the electrolysis solution of this invention, Trialkylamine [trimethylamine, dimethylethylamine, Methyl-diethylamine, triethylamine, dimethyl-n-propylamine, Dimethylisopropylamine, methylethyl n-propylamine, methylethyl isopropylamine, Diethyl-n-propylamine, diethylisopropylamine, Tori n-propylamine, It is] and phenyl group content amine [dimethyl phenylamine, methylethyl phenylamine, diethyl phenylamine], etc., such as triisopropyl amine, Tori n-butylamine, and a Tori tert-butylamine.

[0030]It is trialkylamine whose conductivity it is desirable and is [among these] high. They are one or more sorts chosen from the group which consists of trimethylamine, the dimethylethylamine, methyl-diethylamine, and triethylamine which can provide the capacitor whose conductivity was high, and which was preferably excellent in the impedance performance also in this.

[0031]As an example of the compound which has an alkylation amidine group used for the electrolysis solution of this invention, an imidazole compound, a benzimidazole compound, and alicyclic amidine compounds (a pyrimidine compound, an imidazoline compound) are mentioned. The 1,8-diazabicyclo [5,4,0] undecene 7 which can provide the capacitor whose conductivity was high, and which was specifically excellent in the impedance performance, the 1,5-diazabicyclo [4,3,0] nonene-5, 1,2-dimethyl imidazolium, 1,2,4-trimethyl imidazoline, 1-methyl-2-ethyl-imidazoline, 1,4-dimethyl-2-ethylimidazoline, 1-methyl-2-heptylimidazoline, 1-methyl-2-(3 heptyl) imidazoline, 1-methyl-2-dodecylimidazoline, 1,2-dimethyl- 1,4,5,6-tetrahydro pyrimidine, 1-methylimidazole, and 1-methylbenzimidazole are preferred.

[0032]As an example of the 4th class salt of the compound which has an alkylation amidine group used for the electrolysis solution of this invention, The imidazole compound, the benzimidazole compound, and alicyclic amidine compounds (the pyrimidine compound, the imidazoline compound) which were formed into 4 class with the alkyl group or arylated alkyl group of the carbon numbers 1-11 are mentioned. Conductivity is specifically high to the top where heat resistance is high. The 1-methyl-1,8-diazabicyclo [5,4,0] undecene 7 which can provide the electrolytic condenser excellent in the long-term stability of impedance performance, the 1-methyl-1,5-diazabicyclo [4, 3, 0] nonene-5, 1- and 2, 3-trimethyl imidazolium, 1,2,3,4-tetramethyl imidazolium, 1,2-dimethyl- 3-ethyl-imidazolium, 1,3,4-trimethyl 2-ethyl imidazolium, 1,3-dimethyl- 2-heptyl imidazolium, 1,3-dimethyl- 2-(3 heptyl) imidazolium, 1,3-dimethyl- 2-dodecyl imidazolium, 1,2,3-trimethyl 1,4,5,6-tetrahydro pilus MUJIMU, 1,3-dimethyl imidazolium, 1-methyl-3-ethyl imidazolium, 1- and 3-dimethylbenzo imidazolium is preferred.

[0033]As an example of the organic acid used for the electrolysis solution of this invention, Polycarboxylic acid (2 - tetravalence) : Aliphatic-polycarboxylic-acid [saturation polycarboxylic acid, For example, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, Suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, 1, 6-decane dicarboxylic acid, 5,6-decane dicarboxylic acid, 1,7-octanedicarboxylic acid : Unsaturated polycarboxylic acid, For example, maleic acid, fumaric acid, and IKOTAN acid]; Aromatic polycarboxylic acids, For example, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid; Alicyclic polycarboxylic acid [ for example, cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid. ], hexahydrophthalic acid, such as cyclohexene 1,2-dicarboxylic acid; The alkyl (carbon numbers 1-3) or the nitration object of polycarboxylic acid of these, for example, citraconic acid, dimethylmaleic acid, and nitrophthalic acid (3-nitrophthalic acid, 4-nitrophthalic acid; and sulfur content polycarboxylic acid, for example, thiopropionic acid, monocarboxylic acid; Aliphatic-monocarboxylic-acid (carbon numbers 1-30) [saturation monocarboxylic acid, for example, formic acid, acetic acid, propionic acid, butanoic acid, isobutyric acid, a valeric acid, caproic acid, enanthic acid, caprylic acid, Pelargonic acid, lauryl acid, myristic acid, stearic acid, behenic acid : Unsaturated monocarboxylic acid, For example, acrylic acid, methacrylic acid, and oleic acid]; Aromatic monocarboxylic acids, For example, benzoic acid, o-nitrobenzoic acid, p-nitrobenzoic acid, cinnamic acid, Naphthoic acid; Are hydroxy acid, for example, salicylic acid, mandelic acid, resorcinol acid, etc., and one desirable [among these] . Also thermally, conductivity is stable maleic acid, phthalic acid, cyclohexane carboxylic acid, cyclohexene 1,2-dicarboxylic acid, cyclohexene 1,2-dicarboxylic acid, adipic acid, and benzoic acid highly.

[0034]Setting to the pH of an electrolysis solution the ratio of the organic acid and the base which constitute an electrolysis solution — usually — 4-11 — it is 6-9 preferably. Out of this range, since the sparking voltage (withstand voltage) of an electrolysis solution falls, it is not desirable.



[0035]As electrolyte salt, electrochemically Stable organic-carboxylic-acid; maleic acid, It is desirable to use the 4th class salt of the compound which has an alkylation amidine group of phthalic acid, cyclohexane carboxylic acid, cyclohexene 1,2-dicarboxylic acid, cyclohexene 1,2-dicarboxylic acid, adipic acid, and benzoic acid.

[0036]In the electrolysis solution of the electrolytic condenser of this invention, various additive agents may be mixed as occasion demands. As an additive agent, Lynn system compound [Phosphoric acid, phosphoric ester], etc. boric acid system compound [boric acid, the complex compound of boric acid and polysaccharide (mannite, sorbitol, etc.), boric acid, and polyhydric alcohol (ethylene glycol.) Complex compounds with], such as glycerin, and a nitro compound [o-nitrobenzoic acid, m-nitrobenzoic acid, p-nitrobenzoic acid, o-nitrophenol, m-nitrophenol, p-nitrophenol, p-nitrophenol, p-nitroacetophenone], etc. are mentioned. In the case of an aluminium electrolytic capacitor, the mixing of these additive agents can improve the restoration nature of an aluminium oxide film. As a result, since an electrolytic condenser with high withstand voltage can be constituted easily, it is desirable.

[0037]What performed protection coating may be used for the terminal area rod-like structure of the electrolytic condenser of this invention. Electrolysis current can be controlled by performing protection coating to a rod-like structure, and obturation performance can be improved more. Although it is desirable to give the anode and a negative pole both-ends child part as for the protection coating to a rod-like structure, one of processings may be sufficient as it. As a means of protection coating, anodizing in the inside of solution, the spreading-sintering treatment of a metal alkoxide, the spreading-sintering treatment of a metallic-oxide colloidal solution (a silicon dioxide and the colloidal solution of a titanium dioxide), etc. are simple, and preferred.

[0038]The elastic body which adds 0.5-20 copies for a peroxide or alkylphenol formalin resin as a vulcanizing agent as the obturation member 7 to the butyl rubber polymer which consists of a copolymer of isobutylene, isoprene, and divinylbenzene is desirable. In the vulcanization method (for example, sulfur vulcanization) using vulcanizing agents other than a peroxide or alkylphenol formalin resin. The fall of rubber elasticity when it is neglected under elevated-temperature-highly humid for a long time is remarkable, and since sufficient closure nature is no longer obtained and an organic conducting material may carry out oxidation degradation by the water entry from the outside, it is not desirable.

[0039]Next, although the concrete embodiment of this invention is described, this invention is not limited to this. Hereafter, all parts show a weight section.

[0040]The presentation of the electrolysis solution used by the embodiment of the invention and the comparative example is as follows. It is pH (pH is defined by the following formula) as a measure of the hydrogen-ion density in the solution of hydroxide of an electrolytic base or a base.  $\text{pH} = -\log [\text{hydrogen-ion density}]$ . Therefore, when pH is 13 or less, it means that hydrogen-ion densities are a  $1.0 \times 10^{-13} \text{ mol / more than dm}^3$ . It combined as notes and was shown: the aluminum which formed the dielectric oxide film in the surface on the voltage 500V --- transformation --- foil being immersed in these electrolysis solutions (temperature of 30 \*\*), and, it is constant current at constant current 2.0 mA/cm<sup>2</sup>. - When carrying out a power surge, the sparks generated voltage (the withstand voltage of an electrolysis solution is meant) and conductivity (measurement temperature of 30 \*\*) of the electrolysis solution which are observed were also shown collectively.

[0041]

Electrolysis solution A; gamma-butyrolactone (100 copies)

Mono- [ phthalic acid / 1, 2, and 3 ]. 4-tetramethyl imidazolinium (30 copies)

[notes: pH=11.2]

o-nitrobenzoic acid (one copy), monobutyl phosphoric ester (one copy)

Boric acid (two copies), mannite (two copies)

What mixed the above compound and was dissolved. Sparking voltage was 85V and electric conductivity was 9.0 mS/cm.

[0042]

Electrolysis solution B; gamma-butyrolactone (50 copies), ethylene glycol (50 copies)

Maleic-acid trimethylammonium (five copies) [notes: pH=9.5]

Phthalic-acid hydrogen triethylamine (five copies) [notes: pH=9.5]

Adipic-acid diammonium (three copies) [notes: pH=9.1]

Boric acid (0.5 copy), p-nitrobenzoic acid (one copy), phosphoric acid (0.5 copy)

What mixed the above compound and was dissolved. Sparking voltage was 180V and electric conductivity was 3.3 mS/cm.

[0043]

Electrolysis solution C; ethylene glycol (70 copies), glycerin (30 copies)

Adipic-acid diammonium (15 copies) [notes: pH=9.1]

1, 6-decane dicarboxylic acid (one copy) [notes:pH=9.1]

1, 7-octanedicarboxylic-acid (one copy) [notes: pH=9.1]

O-nitrophenol (one copy)

Ammonium-hypophosphite (one copy) [notes: pH=9.1]

What mixed the above compound and was dissolved. Sparking voltage was 340V and electric conductivity was 0.9 mS/cm.

[0044]

Electrolysis solution D; gamma-butyrolactone (100 copies)

Phthalic-acid tetramethylammonium (40 copies) [notes: pH=13.2]

What mixed the above compound and was dissolved. Sparking voltage was 79V and electric

conductivity was 11.5 mS/cm.

[0045]The obturation member of the isobutylene isoprene rubber used by the embodiment of the invention and the comparative example is as follows.

[0046]Obturation member A [vulcanization by a peroxide]; what added and carried out vulcanization molding of two copies of dicumyl peroxide which is a peroxide as a vulcanizing agent to 30 copies of butyl rubber polymer, 20 copies of carbon, and 50 copies of inorganic bulking agents which consist of a copolymer of isobutylene, isoprene, and divinylbenzene. As a result of measuring on the surface portion of the side which touches the capacitor element between two rubber holes which make a lead penetrate, and the surface of the portion which touches the lead side inside a rubber hole, the hardness of the obturation member after shaping was IRHD (international rubber hardness unit), and was 67 IRHD(s) each and 66IRHD.

[0047]Obturation member B [vulcanization by resin]; what added and carried out vulcanization molding of two copies of alkylphenol formalin resin as a vulcanizing agent to 30 copies of butyl rubber polymer, 20 copies of carbon, and 50 copies of inorganic bulking agents which consist of a copolymer of isobutylene and isoprene. As a result of measuring on the surface portion of the side which touches the capacitor element between two rubber holes which make a lead penetrate, and the surface of the portion which touches the lead side inside a rubber hole, the hardness of the obturation member after shaping was IRHD (international rubber hardness unit), and was 77 IRHD(s) each and 76IRHD.

[0048](Embodiment 1) the electrolytic paper (density 0.55g/cm<sup>3</sup>) which contains a Manila hemp fiber between anode aluminium foil and negative pole aluminium foil After carrying out carbonization treatment of the electrolytic paper by neglecting the wound type aluminium electrolytic capacitor element which 50 micrometers in thickness were made to intervene and was wound for 30 minutes in the temperature of 300 \*\*, The process of immersing - pulling up and carrying out - dry polymerization (105 \*\* for 10 minutes) of this capacitor element to the water-ethanol solution containing ethylene dioxythiophene and ferric sulfate is repeated 10 times, The capacitor element was rinsed - dried after forming the solid organicity conducting material layer which consists of chemical polymerization polyethylene dioxythiophene between the electrode foil on electrode foil. Then, this capacitor element was impregnated with the electrolysis solution A, and the aluminium electrolytic capacitor element with rated voltage 50V electric capacity of 390 micro F was obtained. After enclosing this capacitor element with the metal casing made from aluminium with the obturation member A, the opening was closed by curling processing and the aluminium electrolytic capacitor was constituted (size: phi13 mmxL20mm).

[0049](Embodiment 2) a glass fiber nonwoven fabric (density 0.13g/cm<sup>3</sup>) The process of immersing - pulling up and carrying out - dry polymerization (105 \*\* for 10 minutes) desiccation of 50 micrometers in thickness, anode aluminium foil, and the negative pole aluminium foil at the water-ethanol solution which contains pyrrole and ammonium persulfate respectively is repeated 3 times, After forming chemical polymerization polypyrrole, the anode aluminium foil and negative pole aluminium foil in which the separator and chemical polymerization polypyrrole which were electric-conduction-ized by chemical polymerization polypyrrole were formed on the surface were produced

by rinsing - drying. Then, a capacitor element is obtained by winding the anode aluminium foil and negative pole aluminium foil in which chemical polymerization polypyrrole was formed on the surface, via this electric-conduction-ized separator. It is immersion-decompression impregnated further about this to the soluble sulfonation poly aniline solution of 10 % of the weight of concentration. - It pulls up. - Drying residual sulfonation poly aniline is formed by making it dry between the anode aluminium foil and negative pole aluminium foil in which chemical polymerization polypyrrole was formed on the surface. The electrical junction between electrode foil was strengthened. This capacitor element was impregnated with the electrolysis solution A, and the aluminium electrolytic capacitor element with rated voltage 50V electric capacity of 390 micro F was obtained. After enclosing this capacitor element with the metal casing made from aluminium with the obturation member A, the opening was closed by curling processing and the aluminium electrolytic capacitor was constituted (size: phi13 mmxL20mm).

[0050](Embodiment 3) a glass fiber nonwoven fabric (density  $0.13\text{g/cm}^3$ ). After applying 7, 7, 8 and 8 of a molten state, and a tetracyano quinodimethane complex to 50 micrometers in thickness, anode aluminium foil, and negative pole aluminium foil respectively. The anode aluminium foil and negative pole aluminium foil in which 7, 7, 8, 8, the separator electric-conduction-ized with the tetracyano quinodimethane complex and 7, 7, 8 and 8, and a tetracyano quinodimethane complex were formed on the surface were produced by cooling. Then, a capacitor element is obtained by winding the anode aluminium foil and negative pole aluminium foil which formed 7, 7, 8, 8, and a tetracyano quinodimethane complex in the surface via this electric-conduction-ized separator. This is immersion-decompression impregnated to the soluble sulfonation poly aniline solution of 10 % of the weight of concentration. - Drying residual sulfonation poly aniline by pulling up and making it dry at the temperature below the melting point of -7, 7, 8 and 8, and a tetracyano quinodimethane complex 7, 7, 8, 8, and a tetracyano quinodimethane complex. It formed between the anode aluminium foil and negative pole aluminium foil which were formed in the surface, and the electrical junction between electrode foil was strengthened. This capacitor element was impregnated with the electrolysis solution A, and the aluminium electrolytic capacitor element with rated voltage 50V electric capacity of 390 micro F was obtained. After enclosing this capacitor element with the metal casing made from aluminium with the obturation member A, the opening was closed by curling processing and the aluminium electrolytic capacitor was constituted (size: phi13 mmxL20mm).

[0051](Embodiment 4) In the embodiment of the invention 1, it was made to be the same as that of Embodiment 1 except having used the electrolysis solution B for the electrolysis solution.

[0052](Embodiment 5) In the embodiment of the invention 1, it was made to be the same as that of Embodiment 1 except having used the electrolysis solution C for the electrolysis solution.

[0053](Embodiment 6) In the embodiment of the invention 1, it was made to be the same as that of Embodiment 1 except having used the electrolysis solution D for the electrolysis solution.

[0054](Embodiment 7) In the embodiment of the invention 1, it was made to be the same as that of Embodiment 1 except having used the obturation material B for obturation material.

[0055](Embodiment 8) In the embodiment of the invention 1, it was made to be the same as that of Embodiment 1 except having used pyrrole instead of ethylene dioxithiophene.

[0056](Embodiment 9) In the embodiment of the invention 1, it was made to be the same as that of Embodiment 1 except having used aniline instead of ethylene dioxithiophene.

[0057](Embodiment 10) In the embodiment of the invention 1, it was made to be the same as that of Embodiment 1 except having used the mixture of p-toluenesulfonic-acid iron and iron dodecylbenzenesulfonate instead of ferric sulfate, and having used water-methanol solution instead of the water-ethanol solution.

[0058](Embodiment 11) In the embodiment of the invention 1, it was made to be the same as that of Embodiment 1 except having used the mixture of ammonium persulfate and hydrogen peroxide solution instead of ferric sulfate.

[0059](Comparative example 1) The capacitor element was obtained by making the electrolytic paper (density  $0.55\text{g/cm}^3$  and 50 micrometers in thickness) containing a Manila hemp fiber intervene between anode aluminium foil and negative pole aluminium foil, and winding. Then, this capacitor element was impregnated with the electrolysis solution A, and the aluminium electrolytic capacitor element with rated voltage 50V electric capacity of 390 micro F was obtained. After enclosing this capacitor element with the metal casing made from aluminium with the obturation member A, the

opening was closed by curling processing and the aluminium electrolytic capacitor was constituted (size: phi13 mmxL20mm).

[0060](Comparative example 2) In the embodiment of the invention 1, the electrolysis solution A was made to be the same as that of Embodiment 1 except not being impregnated.

[0061](Comparative example 3) the electrolytic paper (density  $0.55\text{g/cm}^3$ ) which contains a Manila hemp fiber between anode aluminium foil and negative pole aluminium foil After carrying out carbonization treatment of the electrolytic paper by neglecting the capacitor element which 50 micrometers in thickness were made to intervene and was wound for 30 minutes in the temperature of 300 \*\*, it cooled, after carrying out being immersion-decompression impregnated of this element into 7,7,8,8 of a molten state, and a tetracyano quinodimethane complex, and 7, 7, 8, 8, and a tetracyano quinodimethane complex layer were directly formed in inter-electrode, and the aluminium electrolytic capacitor element with rated voltage 50V electric capacity of 390 micro F was obtained. After enclosing this capacitor element with the metal casing made from aluminium with the obturation member A, the opening was closed by curling processing and the aluminium electrolytic capacitor was constituted (size: phi13 mmxL20mm).

[0062](Comparative example 4) between anode aluminium foil and negative pole aluminium foil - a glass fiber nonwoven fabric (density/cm<sup>3</sup> of  $0.13\text{g}$ )<sup>3</sup>) The aluminium electrolytic capacitor element which 50 micrometers in thickness were made to intervene and was wound. It is immersed in a manganese nitrate aqueous solution. - It pulls up. - The process which carries out a pyrolysis (300 \*\* for 10 minutes) is repeated 10 times. After forming in inter-electrode directly the manganese dioxide layer which is a solid inorganic matter conducting material, this capacitor element was further impregnated with the electrolysis solution A, and the aluminium electrolytic capacitor element with rated voltage 50V electric capacity of 390 micro F was obtained. After enclosing this capacitor element with the metal casing made from aluminium with the obturation member A, the opening was closed by curling processing and the aluminium electrolytic capacitor was constituted (size: phi13 mmxL20mm).

[0063](Comparative example 5) In the comparative example 1, it was made to be the same as that of the comparative example 1 except having used the carbon cloth which wove in carbon fiber instead of the electrolytic paper.

[0064](Comparative example 6) In the comparative example 1, it was made to be the same as that of the comparative example 1 except having used the glass fiber nonwoven fabric which applied moisture powder type colloidal graphite instead of the electrolytic paper.

[0065](Table 1) is the initial characteristic (electric capacity, impedance, a leakage current value, and the number of short generating (defect) under aging processing are compared.) about the aluminium electrolytic capacitor of the embodiments of the invention 1-11 and the comparative examples 1-6.

[0066]The examination number is 20 pieces and all showed the initial characteristic by the (the short article was removed) average value.

[0067]

[Table 1]

|         | 静電容量 (μF)<br>f = 100Hz | 漏れ電流 (μA)<br>定格電圧以下 | セージング中の<br>シート抵抗値<br>f = 400Hz | 10 <sup>3</sup> ・f/f <sub>1</sub> (mΩ)<br>f = 400Hz |
|---------|------------------------|---------------------|--------------------------------|---|
| 実施の形態1  | 390                    | 92                  | なし                             | 1.0   |
| 実施の形態2  | 390                    | 90                  | なし                             | 1.1   |
| 実施の形態3  | 370                    | 93                  | なし                             | 1.1   |
| 実施の形態4  | 393                    | 90                  | なし                             | 1.2   |
| 実施の形態5  | 385                    | 88                  | なし                             | 2.2   |
| 実施の形態6  | 380                    | 180                 | なし                             | 1.0   |
| 実施の形態7  | 390                    | 89                  | なし                             | 1.1   |
| 実施の形態8  | 390                    | 89                  | なし                             | 1.2   |
| 実施の形態9  | 384                    | 90                  | なし                             | 1.3   |
| 実施の形態10 | 360                    | 91                  | なし                             | 1.3   |
| 実施の形態11 | 380                    | 91                  | なし                             | 1.1   |
| 比較例1    | 395                    | 70                  | なし                             | 4.1   |
| 比較例2    | 360                    | 1000以上              | シート15層                         | 15  |
| 比較例3    | 385                    | 1000以上              | シート18層                         | 13  |
| 比較例4    | 385                    | 195                 | シート2層                          | 18  |
| 比較例5    | 380                    | 170                 | なし                             | 30  |
| 比較例6    | 390                    | 1000以上              | シート17層                         | 25  |

[0068]Impedance is [ clear passage / aluminium electrolytic capacitor / which was constituted only using the electrolysis solution of the comparative example 1 / the embodiments of the invention 1-11 ] remarkably larger than (Table 1).

[0069]With the aluminium electrolytic capacitor which attained low resistance-ization, using the carbon cloth which wove carbon fiber into the means of electric-conduction-izing of the separator of the comparative example 5. Compared with the comparative example 1, impedance is understood that impedance is large as compared with the embodiments of the invention 1-11 of what is improving.

[0070]The aluminium electrolytic capacitor which does not have an electrolysis solution only by the conductive polymer (polyethylene dioxythiophene layer) of the comparative example 2. The aluminium electrolytic capacitor which does not have an electrolysis solution only with the organic semiconductor (7, 8, tetracyano quinodimethane complex layer) of the comparative example 3. In the aluminium electrolytic capacitor which attained low resistance-ization using spreading of moisture powder type colloidal graphite for the means of electric-conduction-izing of the separator of the comparative example 6, the total short circuit (inter-electrode short circuit by the shortage of withstand voltage) occurred during the aging processing which impresses the temperature [ of 85 \*\* ]-direct current voltage 63V.

[0071]Instead of the solid organicity conducting material of the comparative example 4, with the aluminium electrolytic capacitor using manganese dioxide which is a solid inorganic matter conducting material. Since it was hard to diffuse the electrolysis solution which is an organic matter since the conducting materials of a good thing were minerals, and the restoration nature of the dielectric oxide film was not fully able to secure, although it is small during aging, short generating of the impedance is carried out.

[0072]The electrolytic condenser of this invention is an easy process, and can obtain the electrolytic condenser excellent in an impedance characteristic, the leakage current, and reliability with high withstand voltage from the above thing. Among embodiments of the invention, in the embodiment of the invention 6 using the electrolysis solution D, since the sparks generated voltage of an electrolysis solution was less than 80V, although withstand voltage was not enough and there was no short generating under aging, it is in the tendency for a leakage current value to be high, as compared with other embodiments. Although it is not an indispensable condition in order to fully demonstrate the effect of this invention in withstand voltage and a leakage current side, it is desirable to make the sparks generated voltage of an electrolysis solution more than 80V as much as possible.

[0073]Among embodiments of the invention, in the embodiment of the invention 5 using the electrolysis solution C, since the conductivity of an electrolysis solution is less than 1.0 mS/cm, conductivity is not enough, and as compared with other embodiments, impedance is in a high tendency. Although it is not an indispensable condition in order to fully demonstrate the effect of this invention in an impedance performance side, it is desirable to make conductivity of an electrolysis

solution into 1.0 or more mS/cm as much as possible.  
[0074](Table 2) is the result of observing the situation of obturation member surfaces after doing 1000h of examinations which carry out continuation impression of the rated voltage 50V for the aluminium electrolytic capacitor of the embodiments of the invention 1-11 in 95% of temperature [ of 60 \*\* ]-relative humidity RH. The examination number is 20 pieces in each case.

[0075]

[Table 2]

|         | 60℃-95%RH相対湿度は連続1000h後の封口面の様子 |
|---------|-------------------------------|
| 実施の形態1  | 全数異常なし                        |
| 実施の形態2  | 全数異常なし                        |
| 実施の形態3  | 全数異常なし                        |
| 実施の形態4  | 全数異常なし                        |
| 実施の形態5  | 全数異常なし                        |
| 実施の形態6  | 黄褐色より黒く変色した箇所発生               |
| 実施の形態7  | 全数異常なし                        |
| 実施の形態8  | 全数異常なし                        |
| 実施の形態9  | 全数異常なし                        |
| 実施の形態10 | 全数異常なし                        |
| 実施の形態11 | 全数異常なし                        |

[0076]In which embodiment, remarkable abnormalities were not observed so that clearly from (Table 2), but. Since the hydrogen-ion density of an electrolyte salt group is a base of the strong base nature of less than a 1.0x10<sup>-13</sup> mol / dm<sup>3</sup> in Embodiment 6 using the electrolysis solution D. In the examination which attains to the long time under an elevated-temperature-highly humid combinational environment, it was easy to damage an obturation member (obturation portion) under the influence of the base of strong base nature, and, as a result, about two liquid leakage had occurred. In order to fully demonstrate the effect of this invention in a reliability side, In the base which constitutes an electrolyte as much as possible although it is not an indispensable condition, The concentration of hydroxide of a base or a base is 1 % of the weight, and it is desirable for the hydrogen-ion density in the solution of hydroxide of a base in case measurement temperature is 30 \*\*, or a base to choose what is a 1.0x10<sup>-13</sup> mol / more than dm<sup>3</sup>.

[0077]Next, the aluminium electrolytic capacitor element with rated voltage 6.3V electric capacity of 1000 micro F was obtained, using again the method of the embodiments of the invention 1-11 and the comparative examples 2-3 in a similar manner. After enclosing this capacitor element with the metal casing made from aluminium with the obturation member A. The opening was closed by curling electrolytic capacitor of the surface mounting type of a vertical mold was constituted (size: phi10 mmxL10mm). Use cream solder (Sn-Pb eutectic composition) for a glass epoxy board (2 mm in thickness), and the aluminium electrolytic capacitor of the surface mounting type constituted in this way is mounted in it. The mounting-heat test by passing the reflow furnace of infrared-hot wind concomitant use (time 50 seconds put to the peak temperature of 240 \*\* and the temperature of not less than 200 \*\*) was carried out (20 examination number).

[0078]As a result, the aluminium electrolytic capacitor of the constituted surface mounting type by the method of the embodiments of the invention 1-11. Since the electrolysis solution which consists of an organic solvent of not less than 200 \*\* of boiling points added to the solid organicity conducting material is used as an electrolyte, as a result of controlling the pressure buildup inside the capacitor by the water which is sticking to a member, the fault of the elutriation of an obturation member or poor mounting by bulging of obturation member surfaces was not produced. In the aluminium electrolytic capacitor of the surface mounting type constituted on the other hand by the method of the comparative examples 2-3 which use only a solid organicity conducting material as an electrolyte, since the pressure buildup inside the capacitor by the water of adsorption was remarkable, it resulted in the elutriation of a 20-piece total obturation member. The heat resistance of the aluminium electrolytic capacitor of the surface mounting type constituted by the method of the embodiment of the invention at the time of mounting can also improve by having collectively an electrolysis solution which consists of an organic solvent of not less than 200 \*\* of boiling points in addition to a solid



organicity conducting material so that clearly from this result.

[0079]

[Effect of the Invention]The electrolytic condenser by this invention can obtain an electrolytic condenser with high withstand voltage excellent in an impedance characteristic, the leakage current, and reliability as mentioned above, and the industrial value is a so-called size.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

- [Drawing 1](a) The partial section perspective view showing the composition of the electrolytic condenser by a 1st embodiment of this invention
- (b) The key map to which the important section of the capacitor element was expanded
- [Drawing 2](a) Manufacturing process figure which manufactures the anode foil of the electrolytic condenser by the -(g) said embodiment

[Description of Notations]

- 1 Anode foil
- 2 Solid organicity conducting material
- 3 Cathode foil
- 5 Anode lead
- 6 Negative pole lead
- 7 Obturation member
- 8 Metal casing
- 9 Armored tube
- 10 Electrolysis solution
- 11 Dielectric oxide film
- 21 Aluminium foil
- 22 Etching foil
- 23 The solution containing a polymerization nature monomer
- 24 Heating furnace

[Translation done.]

# ELECTROLYTIC CAPACITOR

**Publication number:** JP11283874 (A)

**Publication date:** 1999-10-15

**Inventor(s):** SAITO KATSUYO; NITTA YUKIHIRO; TADA HIROSHI;  
IWAMOTO SHIGEYOSHI +

**Applicant(s):** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD +

**Classification:**






- **international:** *H01G9/02; H01G9/025; H01G9/028; H01G9/035; H01G9/04;  
H01G9/02; H01G9/022; H01G9/04; (IPC1-7): H01G9/02;  
H01G9/028; H01G9/035; H01G9/04*

- **European:** H01G9/025

**Application number:** JP19980350072 19981209

**Priority number(s):** JP19980350072 19981209; JP19980015269 19980128

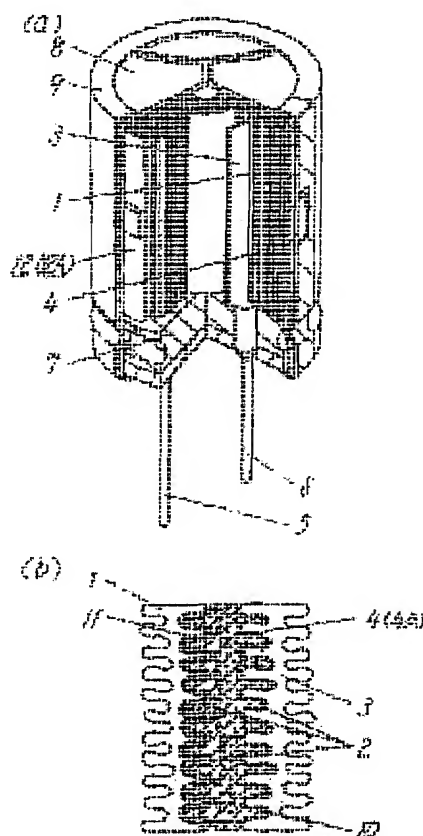
**Also published as:**

 EP0938108 (A2)  
 EP0938108 (A3)  
 US6962612 (B1)  
 US6307735 (B1)  
 TW412765 (B)

more >>

## Abstract of JP 11283874 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an electrolytic capacitor with high breakdown voltage, which has superior impedance characteristics, leakage current and reliability. **SOLUTION:** This electrolytic capacitor has a constitution using a capacitor element 12, which has an anode foil 1 comprising a valve-action metal in which a dielectric surface oxide film is formed on the surface, a cathode foil 3, solid organic conducting material 2 formed between the anode foil 1 and the cathode foil 3 and driving an electrolyte solution 10. Thus, the electrolytic capacitor at the high withstand voltage having the excellent impedance characteristics, leakage current and reliability can be realized.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-283874

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

|                               |       |         |      |         |
|-------------------------------|-------|---------|------|---------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup>     | 識別記号  | F I     |      |         |
| H 0 1 G                       | 9/02  | H 0 1 G | 9/02 | 3 0 1   |
|                               | 9/035 |         |      | 3 1 1   |
|                               | 9/028 |         |      | 3 3 1 B |
|                               | 9/04  |         |      | 3 3 1 F |
|                               |       |         | 9/05 | H       |
| 審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁) |       |         |      |         |

(21) 出願番号 特願平10-350072

(22) 出願日 平成10年(1998)12月9日

(31) 優先権主張番号 特願平10-15269

(32) 優先日 平10(1998)1月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 斉藤 佳津代

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 新田 幸弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 多田 弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

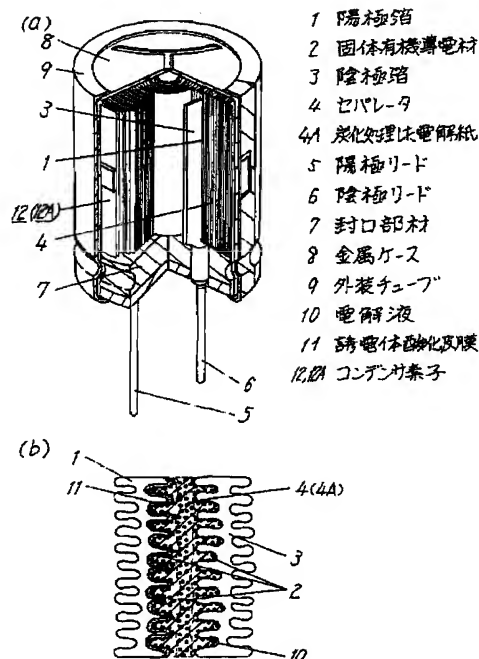
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 インピーダンス特性、漏れ電流、信頼性に優れた、耐電圧の高い電解コンデンサを得ることを目的とする。

【解決手段】 表面に誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属からなる陽極箔1と、陰極箔3と、上記陽極箔1と陰極箔3との間に設けられた固体有機導電材2と駆動用電解液10とを有するコンデンサ素子12を用いた構成の電解コンデンサとすることにより、インピーダンス特性、漏れ電流、信頼性に優れた高耐電圧の電解コンデンサを実現することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に誘電体酸化皮膜を形成した并作用金属からなる陽極箔と、陰極箔と、上記陽極箔と陰極箔との間に設けられた固体有機導電材からなるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を駆動用電解液と共に収納する有底筒状の金属ケースと、この金属ケースの開口部を封止する封口部材からなる電解コンデンサ。

【請求項2】 固体有機導電材が有機半導体または導電性高分子のいずれか一方、または両方からなるものである請求項1に記載の電解コンデンサ。

【請求項3】 有機半導体が7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体およびその誘導体からなる請求項2に記載の電解コンデンサ。

【請求項4】 導電性高分子がピロール、アニリン、チオフェン、エチレンジオキシチオフェン、スルホン化アニリン、スルホン化ピロール、スルホン化チオフェン、スルホン化エチレンジオキシチオフェンおよびこれらの誘導体の重合物から選ばれる1種以上である請求項2に記載の電解コンデンサ。

【請求項5】 導電性高分子が液相化学重合組成物、気相重合組成物、液相-電解重合組成物、可溶性高分子溶液の乾燥残渣高分子から選ばれる1種以上である請求項4に記載の電解コンデンサ。

【請求項6】 導電性高分子が化学重合により形成したポリピロール、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリアニリン、電解重合により形成したポリピロール、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリアニリン、可溶性ポリアニリン類溶液を乾燥させて得られた乾燥残渣スルホン化ポリアニリンから選ばれる1種以上である請求項4または5に記載の電解コンデンサ。

【請求項7】 駆動用電解液が固体有機導電材に浸漬して膨潤させることができる有機溶媒に有機酸塩および無機酸塩を溶解したものである請求項1～6のいずれか一つに記載の電解コンデンサ。

【請求項8】 駆動用電解液に溶解させる電解質が、電解質を構成する塩基において、塩基または塩基の水酸化物の濃度が1重量%で測定温度が30℃の時の塩基または塩基の水酸化物の水溶液中における水素イオン濃度が $1.0 \times 10^{-11}$ モル/dm<sup>3</sup>以上である請求項7に記載の電解コンデンサ。

【請求項9】 電解質を構成する塩基がアルキル置換アミジン基を有する化合物、アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩、三級アミン、アンモニウムより選ばれる1種以上である請求項8に記載の電解コンデンサ。

【請求項10】 アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩が炭素数1～11のアルキル基またはアリーラルアルキル基で4級化されたイミダゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、脂環式アミジン化合物から選ばれる1種以上である請求項9に記載の電解コンデンサ。

【請求項11】 アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩が1-メチル-1, 8-ジアザビシクロ

[5, 4, 0]ウンデセン-7、1-メチル-1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノネン-5、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-ヘプチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-(3'-ヘプチル)イミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-ドデシルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジウム、1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリウムから選ばれる1種以上である請求項10に記載の電解コンデンサ。

【請求項12】 駆動用電解液の溶媒の沸点が200℃以上であり、かつ駆動用電解液の測定温度30℃における電導度が1.0mS/cm以上であり、かつ火花発生電圧が80V以上である請求項11に記載の電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体有機導電材と駆動用電解液を併用して用いることにより、インピーダンス特性、漏れ電流特性、信頼性に優れた高耐電圧の電解コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器のデジタル化、高周波化に伴って、電子部品である電解コンデンサについても従来品より大容量で高周波領域でのインピーダンス特性が優れているものが求められている。このような要求に応えるために、駆動用電解液（以下、電解液という）の伝導度の向上、あるいはセパレータの抵抗の低減、あるいは紙、布、不織布あるいは高分子フィルム等のシート状絶縁体を導電化して得られる導電性複合体をセパレータとして用いるという試みが数多く行われてきた。

【0003】また、セパレータの導電化の試みとしては、カーボン繊維または粒子の織り込みもしくは混合、あるいはグラファイト粉末との複合化等の方法が提案されている。さらに、ピロール、チオフェン、あるいはアニリンのモノマーから化学酸化重合により表面に導電性高分子を形成させる方法が開示されている（特開昭64-90517号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の構成では、電解液の伝導度の向上には限界があり、その伝導度は今日現在で高くとも10～数10mS/cm程度であり、未だ十分な電導度を有する電解液には至っておらず、十分なインピーダンス特性を有する電解液式



の電解コンデンサは得られていない。

【0005】一方、セバレータの抵抗の低減の取り組みとしては、セバレータ厚みの低減、低密度化、開孔径の均一化、あるいは紙から高分子不織布への変更等が行われてきたが、低密度化に伴う強度不足等の問題により、未だ十分な低抵抗化の効果が得られていない。

【0006】更に、カーボン繊維または粒子の織り込みもしくは混合により導電化したセバレータは、電気伝導度が未だ十分でなく低密度のものが得られにくいという課題を有していた。また、グラファイト粉末と複合化したセバレータを用いた場合、グラファイト粉末の脱落および電解液中への分散によるショートという課題を有していた。

【0007】一方、ピロール、チオフェン、あるいはアニリンのモノマーから化学酸化重合により表面に導電性高分子を形成させる方法では、酸化剤による誘電体酸化皮膜の劣化の影響や、導電性高分子の化成性（誘電体酸化皮膜の欠陥部修復能力）がほとんどないために定格電圧が3.5Vを越える電解コンデンサを構成することは困難であり、またこれらを構成した場合においても、エージング処理中や高温試験中に漏れ電流の増大や陽極-陰極間のショートが発生する場合があった。

【0008】本発明は従来のこのような課題を解決し、インピーダンス特性、漏れ電流特性、信頼性に優れた高耐電圧の電解コンデンサを提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明の電解コンデンサは、表面に誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属からなる陽極と、陰極と、上記陽極と陰極との間に設けられた固体有機導電材と駆動用電解液からなるコンデンサ素子を用いた構成としたものである。この本発明により、インピーダンス特性、漏れ電流特性、信頼性に優れた、耐電圧の高い電解コンデンサを得ることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、表面に誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属からなる陽極箔と、陰極箔と、上記陽極箔と陰極箔との間に設けられた固体有機導電材からなるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を電解液と共に収納する有底筒状の金属ケースと、この金属ケースの開口部を封止する封口部材からなる構成としたものである。この構成によれば、固体有機導電材の高い導電率を利用することで、導電化部分において極間の抵抗を著しく減少させることができ、その結果インピーダンス特性の優れた電解コンデンサが容易に得られると同時に、弁作用金属の誘電体酸化皮膜の修復能力を有する電解質を併せて介在させることにより、高い耐電圧を兼ね備えた漏れ電流の低い電解コンデンサを構成することができるという作用を有する。

【0011】請求項2～3に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、固体有機導電材を有機半導体、更に詳しくは有機半導体を7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体およびその誘導体（以下、TCNQ錯体類という）としたものであり、この構成によれば、TCNQ錯体類を溶融-含浸することで、高い導電性を有する固体有機導電材の層を、エッチング処理された陽極のビット内部にまで十分に充填することができるので、特に100kHz以上の高周波領域においてもインピーダンス特性に優れた電解コンデンサが得られる。更に、TCNQ錯体類をセバレータ基材に直接塗布、あるいはセバレータ基材を介して陽極箔と陰極箔とを巻回したコンデンサ素子や、セバレータ基材を介して陽極と陰極を1組あるいは2組以上積層したコンデンサ素子を加熱溶融したTCNQ類溶液に含浸し、その後冷却固化することにより容易に導電性を発現させることができるので、容易にインピーダンス特性の優れた電解コンデンサが得られるという作用を有する。

【0012】請求項4～6に記載の発明は、請求項2に記載の発明において、導電性高分子をピロール、アニリン、チオフェン、エチレンジオキシチオフェン、スルホン化アニリン、スルホン化ピロール、スルホン化チオフェン、スルホン化エチレンジオキシチオフェンおよびこれらの誘導体（以下、これらを総称して重合性モノマーという）の重合物とし（請求項4）、またその重合物の形成方法を、液相化学重合による方法、気相化学重合による方法、液相-電解重合による方法、可溶性高分子溶液を乾燥させて残渣高分子を利用する方法（請求項5）にし、更には、その結果得られる導電性高分子を最も適した材料-重合方法の組み合わせにより、化学重合により形成したポリピロール、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリアニリン、電解重合により形成したポリピロール、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリアニリン、可溶性ポリアニリン類溶液を乾燥させて得られた乾燥残渣スルホン化ポリアニリンとした（請求項6）ものである。この構成によれば、液相重合の場合は、少なくとも上記重合性モノマーと適当な酸化剤を含有する溶液にコンデンサ素子を浸漬-重合することで、電解重合の場合は、少なくとも上記重合性モノマーと適当な酸化剤を含有する溶液にコンデンサ素子を浸漬-通電-重合することで、気相重合の場合は、少なくとも適当な酸化剤を含有する溶液にコンデンサ素子を浸漬（あるいは浸漬後に引き上げ乾燥）後、少なくとも上記重合性モノマーを含有する気相中にコンデンサ素子を設置することで、高い導電性を有する固体有機導電材の層をエッチング処理された陽極のビット内部にまで十分に充填することができるので、特に100kHz以上の高周波領域においてもインピーダンス特性に優れた電解コンデンサが得られる。更に、導電性高分子をセバレータ基材や陽極あるいは陰極に直接気相重合することにより容易に導電性を

発現させることができるので、容易にインピーダンス特性の優れた電解コンデンサが得られるという作用を有する。

【0013】また、これらの導電性高分子は主に有機物から構成される電解液との相溶性が高いため、電解液を含浸した際、これが速やかに導電性高分子の内部にまで速やかに膨潤-拡散できるので、導電性高分子で誘電体酸化皮膜が覆われたコンデンサ素子を構成した場合においても、誘電体酸化皮膜を修復する能力を高く維持することができるものである。

【0014】請求項7に記載の発明は、請求項1~6のいずれか一つに記載の発明において、電解質を有機導電材に浸漬して膨潤させることができる有機溶媒に有機酸塩および無機酸塩を溶解した電解液としたものである。この構成によれば、前述の通り、電解液が速やかに導電性高分子の内部にまで速やかに膨潤-拡散できるので、導電性高分子で誘電体酸化皮膜が覆われたコンデンサ素子を構成した場合においても、誘電体酸化皮膜を修復する能力を高く維持することができるという作用を有する。

【0015】請求項8に記載の発明は、請求項7に記載の発明において、電解液に溶解させる電解質に、電解質を構成する塩基において、塩基または塩基の水酸化物の濃度が1重量%で測定温度が30℃の時の塩基または塩基の水酸化物の水溶液中における水素イオン濃度が $1.0 \times 10^{-13}$ モル/dm<sup>3</sup>以上のものを用いた構成としたものであり、またその具体例として、電解質を構成する塩基をアルキル置換アミジン基を有する化合物、アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩、三級アミン、アンモニウム等の群より選ばれる少なくとも1つ以上

に限定した電解コンデンサである。この構成によれば、電解液の漏出といった信頼性上の問題点の少ないコンデンサを構成することができるという作用を有する。

【0016】なお、水素イオン濃度が $1.0 \times 10^{-13}$ モル/dm<sup>3</sup>未満の強塩基性の塩基（例えばテトラアルキルアンモニウムやテトラアルキルホスホニウム）の電解質からなる電解液では、本発明の構成でコンデンサを構成した場合、高温-高湿複合環境下（例えば60℃-95%RH）での長時間に及ぶ試験においては、強塩基性の塩基の影響により封口部材が損傷しやすく、その結果、漏液が発生しやすいので、信頼性が実用上十分な

のではなく、好ましくない。

【0017】請求項9に記載の発明は、請求項8に記載の発明において、電解質を構成する塩基がアルキル置換アミジン基を有する化合物、アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩、三級アミン、アンモニウム等の群より選ばれる少なくとも1つ以上とした構成のものであり、これらの電解質はいずれも塩基または塩基の水酸化物の濃度が1重量%で測定温度が30℃の時の塩基または塩基の水酸化物の水溶液中における水素イオン濃度が

$1.0 \times 10^{-13}$ モル/dm<sup>3</sup>以上であるので、前述のような強塩基性が起因する漏液が発生しにくいという作用を有する。

【0018】請求項10に記載の発明は、請求項9に記載の発明において、アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩が炭素数1~11のアルキル基またはアリールアルキル基で4級化されたイミダゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、脂環式アミジン化合物から選ばれる1種以上を用いた構成としたものである。この構成によれば、電解液中での電気分解反応により水酸化物イオンが生じた場合に、水酸化物イオンとN-C-Nのアミジン基との反応-分解開環の反応速度が大きいため、電解生成物が速やかに消失することができ、その結果、高温-高湿下でも電解液の外部への漏液を防止することができるという作用を有する。

【0019】請求項11に記載の発明は、請求項10に記載の発明において、アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩が1-メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7, 1-メチル-1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノネン-5, 1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-ヘプチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-(3'-ヘプチル)イミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-ドデシルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジウム、1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリウムから選ばれる1種以上を用いた構成としたものである。この構成によれば、電解液の伝導度を高くすることができる上、耐熱性にも優れるので、高温-高湿下での電解液の外部への漏液を防止できる上に、高温安定性に優れたインピーダンスの低い電解コンデンサを提供することができるという作用を有する。

【0020】請求項12に記載の発明は、請求項11に記載の発明において、電解液の溶媒の沸点を200℃以上とし、かつ電解液の測定温度30℃における伝導度を1.0mS/cm以上とし、かつ火花発生電圧を80V以上とした構成のものである。この構成によれば、面実装用の電解コンデンサの課題である、面実装時の熱処理（半田付けのためにコンデンサも基板と一緒に高い温度に曝される）により生じるコンデンサ内部圧力の上昇による外観の変形、またこれに伴う実装の際の半田付け不良等が電解液溶媒の沸点が高い（蒸気圧が低い）ために生じにくい上、伝導度が高いためにインピーダンス性能も確保でき、火花発生電圧も十分に高いために耐電圧の高い電解コンデンサを構成することができるという作用を有する。

【0021】また、弾性ゴムを用いて封口部材を構成した面実装用の団体電解コンデンサにおいては、コンデンサ素子の電極箔、セパレータ、固体電解質、ゴムの封口部材に含まれていた吸着水分やケース内面に付着していた吸着水分等が面実装時の高温下で一気に蒸気化するため、コンデンサ内部の圧力上昇が著しくなり、コンデンサの気密不良や封口部材の飛び出しが生じるが、沸点が高い（蒸気圧が低い）溶媒を用いた電解液を含有させることで実装時のコンデンサ内部の全圧を下げるができる。従って、固体電解質型の電解質に加えて液体成分（ここでは電解液）を含有させることで、コンデンサ内部の圧力上昇を抑制することができ、半田付け不良等を改善することができるので好ましい。

【0022】また、沸点が200℃以上の電解液溶媒としては、3-アルキル-1, 3-オキサゾリジノン-2-オン（より具体的には、3-メチル-1, 3-オキサゾリジノン-2-オン：沸点260℃）、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン以外の1, 3-ジアアルキル-2-イミダゾリジノン（より具体的には、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン：沸点238℃、1, 3-ジプロピル-2-イミダゾリジノン：沸点255℃、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノン：沸点230℃）、1, 3, 4-トリアルキル-2-イミダゾリジノン（より具体的には、1, 3, 4-トリメチル-2-イミダゾリジノン：沸点241℃）、1, 3, 4, 5-テトラアルキル-2-イミダゾリジノン（より具体的には、1, 3, 4, 5-テトラメチル-2-イミダゾリジノン：沸点249℃）、環状ラクトン（より具体的には、γ-ブチロラクトン：沸点204℃）、多価アルコール（より具体的には、エチレングリコール：沸点201℃、グリセリン：沸点290℃）、カーボネート（より具体的にはエチレンカーボネート：沸点238℃、プロピレンカーボネート：沸点242℃）等が例示できる。

【0023】次に、本発明の具体的な実施の形態と比較例としての従来例について添付図面に基いて説明する。

【0024】図1(a), (b)は本発明の電解コンデンサの構成を示した部分断面斜視図および同素子の要部を拡大した概念図であり、図1(b)において、エッチング処理により表面を粗面化した後に酸化処理により誘電体酸化皮膜11を形成し、その表面に固体有機導電材2を形成したアルミニウム箔からなる陽極箔1とアルミニウム箔をエッチング処理してなる陰極箔3の間にセパレータ4を介して巻回、あるいはエッチング処理により表面を粗面化した後に酸化処理により誘電体酸化皮膜11を形成したアルミニウム箔からなる陽極箔1とアルミニウム箔をエッチング処理してなる陰極箔3とを電解紙4Aを介して巻き取った後、これを高温処理することにより上記電解紙4Aを炭化処理のいずれかの方法により

コンデンサ素子12あるいは12Aを作製し、これらの誘電体酸化皮膜11と陰極箔3との間に固体有機導電材2を形成し、これに電解液10を含浸して固体有機導電材2に膨潤-浸透することによってコンデンサ素子12あるいは12Aを構成する。このコンデンサ素子12, 12Aを図1(a)に示すように有底円筒状のアルミニウムの金属ケース8に収納すると共に、このアルミニウムの金属ケース8の解放端をゴムからなる封口部材7により陽極箔1及び陰極箔3のそれぞれから導出した外部導出用の陽極リード5と陰極リード6を封口部材7を貫通するように封止して、外装チューブ9で金属ケース8の側面部を覆うようにしたものである。

【0025】図2(a)~(g)は本発明の電解コンデンサ用の陽極箔1を一括して製造するための製造工程を示したものであり、まず図2(a)に示すように、アルミニウム箔21をエッチング処理して得られたエッチング箔22（図2(b)）に酸化処理を施し、誘電体酸化皮膜11を形成した陽極箔1を作製する（図2(c)）。続いて、この陽極箔1を図2(d)に示すように導電性高分子層を構成することができる重合性モノマーを含有する溶液23中に含浸し、それを引き上げた後、図2(e)に示すように加熱炉24を用いて加熱（乾燥を含む）処理することで、図2(f)に示すように固体有機導電材2を表面に形成した陽極箔1を構成する。続いて図2(g)に示すように、以上のように構成された陽極箔1とアルミニウム箔21をエッチング処理してなる陰極箔3をセパレータ4を挟んで巻回することによりコンデンサ素子12を構成しているものである。また、これ以降の工程は上記製造方法と同様であり、コンデンサ素子12を電解液10と共に有底円筒状の金属ケース8に収納すると共に、金属ケース8の解放端を封口部材7により陽極箔1及び陰極箔3のそれぞれから導出した外部導出用の陽極リード5と陰極リード6を封口部材7を貫通するように封止して、外装チューブ9で金属ケース8の側面部を覆うようにしたものである。

【0026】次に、本発明の電解コンデンサに用いる電解液について具体的に説明する。本発明の電解コンデンサの電解液の溶媒としては、電気化学的に安定かつ有機導電材に膨潤できる有機溶媒である、γ-ブチロラクトンおよび/またはエチレングリコール（いずれも沸点は200℃以上）を主溶媒とすることが望ましい。また、これに加えて低温特性の改善や耐電圧の向上を目的に、γ-ブチロラクトンおよび/またはエチレングリコールと相溶する他の有機溶媒を副溶媒として混合しても良いが、副溶媒は有機導電材に膨潤できる有機溶媒である必要はない。

【0027】副溶媒としては、前述した沸点200℃以上の有機溶媒に加えて、多価アルコール系溶媒；プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ポリオキシアルキレンポリオール、ラクト

ン系溶媒； $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、3-エチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、水、アミド系溶媒；N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、エーテル系溶媒；メチラール、1, 2-ジメトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ニトリル系溶媒；アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、フラン系溶媒；2, 5-ジメトキシテトラヒドロフラン、2-イミダゾリジノン系溶媒；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの単独もしくは2種以上の混合溶媒が挙げられる。

【0028】混合溶媒系の場合、溶媒の混合比は沸点200℃以上の溶媒100部に対して沸点200℃未満の溶媒は40部以下であることが望ましい。沸点200℃未満の溶媒の含有量が40部を越えると、面実装用の電解コンデンサを構成した際の耐熱性が低下し、半田付け不良の発生率が高くなるので好ましくない。

【0029】本発明の電解液に用いる三級アミンの例としては、トリアルキルアミン類〔トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、メチルジエチルアミン、トリエチルアミン、ジメチル*n*-プロピルアミン、ジメチルイソプロピルアミン、メチルエチル*n*-プロピルアミン、メチルエチルイソプロピルアミン、ジエチル*n*-プロピルアミン、ジエチルイソプロピルアミン、トリ*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ*n*-ブチルアミン、トリ*tert*-ブチルアミンなど〕、フェニル基含有アミン〔ジメチルフェニルアミン、メチルエチルフェニルアミン、ジエチルフェニルアミンなど〕である。

【0030】これらのうち、好ましくは伝導度が高いトリアルキルアミンであり、更に好ましくはこの中でも伝導度が高く、インピーダンス性能の優れたコンデンサを提供できるトリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、メチルジエチルアミン、トリエチルアミンからなる群より選ばれる1種以上である。

【0031】本発明の電解液に用いるアルキル置換アミジン基を有する化合物の例としては、イミダゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、脂環式アミジン化合物（ピリミジン化合物、イミダゾリン化合物）が挙げられる。具体的には、伝導度が高く、インピーダンス性能の優れたコンデンサを提供できる1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノネン-5, 1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、1-メチル-2-エチルイミダゾリン、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1-メチル-2-ヘブチルイミダゾリン、1-メチル-2-(3'-ヘブチル)イミダゾリン、1-メチル-2-ドデシルイミダゾリン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-メチルイミダゾール、1-メチルベンゾイミダゾールが好ましい。

【0032】本発明の電解液に用いるアルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩の例としては、炭素数1~11のアルキル基またはアリールアルキル基で4級化されたイミダゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、脂環式アミジン化合物（ピリミジン化合物、イミダゾリン化合物）が挙げられる。具体的には、耐熱性が高い上に伝導度が高く、インピーダンス性能の長期安定性に優れた電解コンデンサを提供できる1-メチル-1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデセン-7, 1-メチル-1, 5-ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノネン-5, 1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-ヘブチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-(3'-ヘブチル)イミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-ドデシルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジウム、1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリウムが好ましい。

【0033】本発明の電解液に用いる有機酸の例としては、ポリカルボン酸（2~4価）：脂肪族ポリカルボン酸〔飽和ポリカルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、1, 6-デカンジカルボン酸、5, 6-デカンジカルボン酸、1, 7-オクタンジカルボン酸；不飽和ポリカルボン酸、例えばマレイン酸、フマル酸、イコタン酸〕；芳香族ポリカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸；脂環式ポリカルボン酸〔例えばシクロヘキサエン-1, 2-ジカルボン酸、シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸等〕、ヘキサヒドロフタル酸；これらのポリカルボン酸のアルキル（炭素数1~3）もしくはニトロ置換体、例えばシトラコン酸、ジメチルマレイン酸、ニトロフタル酸（3-ニトロフタル酸、4-ニトロフタル酸）；および硫黄含有ポリカルボン酸、例えばチオプロピオン酸；モノカルボン酸；脂肪族モノカルボン酸（炭素数1~30）〔飽和モノカルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸；不飽和モノカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸〕；芳香族モノカルボン酸、例えば安息香酸、*o*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロ安息香酸、ケイ皮酸、ナフトエ酸；オキシカルボン酸、例えばサリチル酸、マンデル酸、レゾルシン酸などであり、これらの内で好ましいのは、伝導度が高く熱的にも安定なマレイン酸、フタル酸、シクロヘキサカルボン酸、シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、

シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、アジピン酸、安息香酸である。

【0034】電解液を構成する有機酸と塩基との比率は、電解液のpHにして通常4~11、好ましくは6~9である。この範囲外では電解液の火花電圧(耐電圧)が低下するので好ましくない。

【0035】電解質塩としては、電気化学的に安定な有機カルボン酸類;マレイン酸、フタル酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、アジピン酸、安息香酸のアルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩を用いることが望ましい。

【0036】本発明の電解コンデンサの電解液には、必要により種々の添加剤を混合しても良い。添加剤としてはリン系化合物[リン酸、リン酸エステルなど]、ホウ酸系化合物[ホウ酸、ホウ酸と多糖類(マンニット、ソルビットなど)との錯化合物、ホウ酸と多価アルコール(エチレングリコール、グリセリンなど)]との錯化合物、ニトロ化合物[o-ニトロ安息香酸、m-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、o-ニトロフェノール、m-ニトロフェノール、p-ニトロフェノール、p-ニトロアセトフェノンなど]が挙げられる。アルミニウム電解コンデンサの場合においては、これらの添加剤の混合はアルミ酸化皮膜の修復性を改善することができる。その結果、耐電圧の高い電解コンデンサを容易に構成することができるので好ましい。

【0037】本発明の電解コンデンサの端子部棒状体には、防食処理を施したものをを用いても良い。棒状体に防食処理を施すことで電気分解電流が抑制でき、封口性能をより高めることができる。棒状体への防食処理は、陽極、陰極両端子部に施すことが望ましいが、いずれか一方のみの処理でも良い。また、防食処理の手段として \*

電解液A; γ-ブチロラクトン(100部)

フタル酸モノ1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム(30部)

[注釈: pH=11.2]

o-ニトロ安息香酸(1部)、モノブチルリン酸エステル(1部)

硼酸(2部)、マンニット(2部)

以上の化合物を混合、溶解したもの。火花電圧は85V ※【0042】

であり、電導度は9.0mS/cmであった。 ※

電解液B; γ-ブチロラクトン(50部)、エチレングリコール(50部)

マレイン酸トリメチルアンモニウム(5部)[注釈: pH=9.5]

フタル酸水素トリエチルアミン(5部)[注釈: pH=9.5]

アジピン酸ジアンモニウム(3部)[注釈: pH=9.1]

硼酸(0.5部)、p-ニトロ安息香酸(1部)、リン酸(0.5部)

以上の化合物を混合、溶解したもの。火花電圧は180 ★【0043】

Vであり、電導度は3.3mS/cmであった。 ★

電解液C; エチレングリコール(70部)、グリセリン(30部)

アジピン酸ジアンモニウム(15部)[注釈: pH=9.1]

1, 6-デカンジカルボン酸(1部)[注釈: pH=9.1]

1, 7-オクタンジカルボン酸(1部)[注釈: pH=9.1]

\*は、水溶液中での陽極酸化処理や金属アルコキシドの塗布-焼結処理および金属酸化物コロイド溶液(二酸化珪素および二酸化チタンコロイド溶液)の塗布-焼結処理などが簡便であり好ましい。

【0038】封口部材7としては、イソブチレンとイソブレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに、加硫剤として過酸化物やアルキルフェノールホルマリン樹脂を0.5~20部を添加してなる弾性体が望ましい。また、過酸化物やアルキルフェノールホルマリン樹脂以外の加硫剤を用いた加硫方法(例えば硫黄加硫)では、高温-高湿下で長時間放置したときのゴム弾性の低下が著しく、十分な封止性が得られなくなり、外部からの水の侵入により有機導電材が酸化劣化する場合があるので好ましくない。

【0039】次に、本発明の具体的な実施の形態について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部はすべて重量部を示す。

【0040】本発明の実施の形態および比較例で使用した電解液の組成は以下の通りである。尚、電解質の塩基または塩基の水酸化物の水溶液中における水素イオン濃度の尺度としてpH(pHは次式で定義される。 $pH = -\log[\text{水素イオン濃度}]$ )。従って、pHが13以下の時、水素イオン濃度は $1.0 \times 10^{-13}$ モル/dm<sup>3</sup>以上であることを意味する。)を注釈として併せて示した。また、電圧500Vで誘電体酸化皮膜を表面に形成したアルミニウム化成箔をこれらの電解液(温度30℃)に浸漬し、定電流2.0mA/cm<sup>2</sup>で定電流-電圧上昇させた際に観測される電解液の火花発生電圧(電解液の耐電圧を意味する)と伝導度(測定温度30℃)も併せて示した。

【0041】



o-ニトロフェノール(1部)

次亜リン酸アンモニウム(1部) [注釈: pH=9.1]

以上の化合物を混合、溶解したもの。火花電圧は340 \* [0044]

Vであり、電導度は0.9mS/cmであった。 \*

電解液D; γ-ブチロラクトン(100部)

フタル酸テトラメチルアンモニウム(40部) [注釈: pH=13.2]

以上の化合物を混合、溶解したもの。火花電圧は79Vであり、電導度は11.5mS/cmであった。

【0045】本発明の実施の形態および比較例で使用したブチルゴムの封口部材は以下の通りである。

【0046】封口部材A [過酸化物による加硫]; イソブチレンとイソプレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマー30部、カーボン20部、無機充填剤50部に対して、加硫剤として過酸化物であるジクミルパーオキサイド2部を添加し、加硫成形したもの。成形後の封口部材の硬度は、リードを貫通させる2つのゴム孔間のコンデンサ素子に接する側の表面部分と、ゴム孔内部のリード線面に接する部分の表面とで測定した結果、1RHD(国際ゴム硬さ単位)で、各67RHDと66RHDであった。

【0047】封口部材B [樹脂による加硫]; イソブチレンとイソプレンとの共重合体からなるブチルゴムポリマー30部、カーボン20部、無機充填剤50部に対して、加硫剤としてアルキルフェノールフォルマリン樹脂2部を添加し、加硫成形したもの。成形後の封口部材の硬度は、リードを貫通させる2つのゴム孔間のコンデンサ素子に接する側の表面部分と、ゴム孔内部のリード線面に接する部分の表面とで測定した結果、1RHD(国際ゴム硬さ単位)で、各77RHDと76RHDであった。

【0048】(実施の形態1) 陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔との間にマニラ麻繊維を含有する電解紙(密度0.55g/cm<sup>3</sup>、厚さ50μm)を介在させて巻回した巻回形アルミニウム電解コンデンサ素子を温度300℃中で30分間放置することで電解紙を炭化処理した後、このコンデンサ素子をエチレンジオキシチオフェンと硫酸第2鉄を含む水-エタノール溶液に浸漬-引き上げ-乾燥重合(105℃で10分間)する工程を10回繰り返す、化学重合ポリエチレンジオキシチオフェンよりなる固体有機導電材層を電極箔上ならびに電極箔間に形成した後、コンデンサ素子を水洗-乾燥した。その後、このコンデンサ素子に電解液Aを含浸させ、定格電圧50V静電容量390μFのアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子を封口部材Aと共にアルミニウム製の金属ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、アルミニウム電解コンデンサを構成した(サイズ: φ13mm×L20mm)。

【0049】(実施の形態2) ガラス繊維不織布(密度0.13g/cm<sup>3</sup>、厚さ50μm)と陽極アルミニウ

ム箔と陰極アルミニウム箔を各々ビロールと過硫酸アンモニウムを含む水-エタノール溶液に浸漬-引き上げ-乾燥重合(105℃で10分間)乾燥する工程を3回繰り返す、化学重合ポリビロールを形成した後、水洗-乾燥することにより、化学重合ポリビロールで導電化されたセパレータおよび化学重合ポリビロールを表面に形成した陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔を作製した。その後、この導電化されたセパレータを介して、化学重合ポリビロールを表面に形成した陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔を巻回することによりコンデンサ素子を得、これを更に濃度10重量%の可溶性スルホン化ポリアニリン溶液に浸漬-減圧含浸-引き上げ-乾燥させることで乾燥残渣スルホン化ポリアニリンを化学重合ポリビロールを表面に形成した陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔との間に形成し、電極箔間の電氣的接合を強めた。更に、このコンデンサ素子に電解液Aを含浸させ、定格電圧50V静電容量390μFのアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子を封口部材Aと共にアルミニウム製の金属ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、アルミニウム電解コンデンサを構成した(サイズ: φ13mm×L20mm)。

【0050】(実施の形態3) ガラス繊維不織布(密度0.13g/cm<sup>3</sup>、厚さ50μm)と陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔に各々熔融状態の7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体を塗布した後、冷却することにより7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体で導電化されたセパレータ、および7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体を表面に形成した陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔を作製した。その後、この導電化されたセパレータを介して7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体を表面に形成した陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔を巻回することによりコンデンサ素子を得、これを更に濃度10重量%の可溶性スルホン化ポリアニリン溶液に浸漬-減圧含浸-引き上げ-7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体の融点以下の温度で乾燥させることで乾燥残渣スルホン化ポリアニリンを7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体を表面に形成した陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔との間に形成し、電極箔間の電氣的接合を強めた。更に、このコンデンサ素子に電解液Aを含浸させ、定格電圧50V静電容量390μFのアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子を封口部材Aと共にアルミニウム製の金

属ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、アルミニウム電解コンデンサを構成した（サイズ： $\phi 13\text{ mm} \times L 20\text{ mm}$ ）。

【0051】（実施の形態4）本発明の実施の形態1において、電解液に電解液Bを用いた以外は実施の形態1と同様にした。

【0052】（実施の形態5）本発明の実施の形態1において、電解液に電解液Cを用いた以外は実施の形態1と同様にした。

【0053】（実施の形態6）本発明の実施の形態1において、電解液に電解液Dを用いた以外は実施の形態1と同様にした。

【0054】（実施の形態7）本発明の実施の形態1において、封口材に封口材Bを用いた以外は実施の形態1と同様にした。

【0055】（実施の形態8）本発明の実施の形態1において、エチレンジオキシチオフェンの代わりにピロールを用いた以外は実施の形態1と同様にした。

【0056】（実施の形態9）本発明の実施の形態1において、エチレンジオキシチオフェンの代わりにアニリンを用いた以外は実施の形態1と同様にした。

【0057】（実施の形態10）本発明の実施の形態1において、硫酸第2鉄の代わりにp-トルエンスルホン酸鉄とドデシルベンゼンスルホン酸鉄の混合体を用い、水-エタノール溶液の代わりに水-メタノール溶液を用いた以外は実施の形態1と同様にした。

【0058】（実施の形態11）本発明の実施の形態1において、硫酸第2鉄の代わりに過硫酸アンモニウムと過酸化水素水の混合体を用いた以外は実施の形態1と同様にした。

【0059】（比較例1）陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔との間にマニラ麻繊維を含有する電解紙（密度 $0.55\text{ g/cm}^3$ 、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）を介在させて巻回することによりコンデンサ素子を得た。その後、このコンデンサ素子に電解液Aを含浸させ、定格電圧 $50\text{ V}$ 静電容量 $390\text{ }\mu\text{F}$ のアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子を封口部材Aと共にアルミニウム製の金属ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、アルミニウム電解コンデンサを構成した（サイズ： $\phi 13\text{ mm} \times L 20\text{ mm}$ ）。

【0060】（比較例2）本発明の実施の形態1において、電解液Aを含浸しない以外は実施の形態1と同様にした。

【0061】（比較例3）陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔との間にマニラ麻繊維を含有する電解紙（密度 $0.55\text{ g/cm}^3$ 、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）を介在させて巻回したコンデンサ素子を温度 $300^\circ\text{C}$ 中で30分間放置することで電解紙を炭化処理した後、この素子を熔融状態の7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体中に浸漬-減圧含浸した後に冷却して7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体層を電極間に直接形成し、定格電圧 $50\text{ V}$ 静電容量 $390\text{ }\mu\text{F}$ のアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子を封口部材Aと共にアルミニウム製の金属ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、アルミニウム電解コンデンサを構成した（サイズ： $\phi 13\text{ mm} \times L 20\text{ mm}$ ）。

【0062】（比較例4）陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔との間にガラス繊維不織布（密度 $0.13\text{ g/cm}^3$ 、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）を介在させて巻回したアルミニウム電解コンデンサ素子を、硝酸マンガンスルホン酸水溶液に浸漬-引き上げ-熱分解（ $300^\circ\text{C}$ で10分間）する工程を10回繰り返し、電極間に固体無機導電材である二酸化マンガンを直接形成した後、更にこのコンデンサ素子に電解液Aを含浸させ、定格電圧 $50\text{ V}$ 静電容量 $390\text{ }\mu\text{F}$ のアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子を封口部材Aと共にアルミニウム製の金属ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、アルミニウム電解コンデンサを構成した（サイズ： $\phi 13\text{ mm} \times L 20\text{ mm}$ ）。

【0063】（比較例5）比較例1において、電解紙の代わりにカーボン繊維を織り込んだカーボン布を用いた以外は比較例1と同様にした。

【0064】（比較例6）比較例1において、電解紙の代わりに水分散型のコロイダルグラファイトを塗布したガラス繊維不織布を用いた以外は比較例1と同様にした。

【0065】（表1）は本発明の実施の形態1～11と比較例1～6のアルミニウム電解コンデンサについて、その初期特性（静電容量、インピーダンス、漏れ電流値およびエージング処理中のショート発生（不良）数を比較したものである。

【0066】いずれも試験個数は20個であり、初期特性は（ショート品を除いた）その平均値で示した。

【0067】

【表1】

|         | 静電容量( $\mu\text{F}$ )<br>$f = 120\text{Hz}$ | 漏れ電流( $\mu\text{A}$ )<br>定格電圧2min値 | エージング中の<br>ショート発生数 | インピーダンス( $\text{m}\Omega$ )<br>$f = 400\text{kHz}$ |
|---------|---|------------------------------------|--------------------|--|
| 実施の形態1  | 390   | 92                                 | なし                 | 10   |
| 実施の形態2  | 390   | 90                                 | なし                 | 11   |
| 実施の形態3  | 370   | 93                                 | なし                 | 11   |
| 実施の形態4  | 393   | 90                                 | なし                 | 12   |
| 実施の形態5  | 385   | 88                                 | なし                 | 22   |
| 実施の形態6  | 380   | 180                                | なし                 | 10   |
| 実施の形態7  | 390   | 89                                 | なし                 | 11   |
| 実施の形態8  | 390   | 89                                 | なし                 | 12   |
| 実施の形態9  | 384   | 90                                 | なし                 | 13   |
| 実施の形態10 | 360   | 91                                 | なし                 | 13   |
| 実施の形態11 | 380   | 91                                 | なし                 | 11   |
| 比較例1    | 395   | 70                                 | なし                 | 41   |
| 比較例2    | 380   | 1000以上                             | ショート15個            | 15   |
| 比較例3    | 395   | 1000以上                             | ショート18個            | 13   |
| 比較例4    | 385   | 195                                | ショート 2個            | 18   |
| 比較例5    | 380   | 170                                | なし                 | 30   |
| 比較例6    | 390   | 1000以上                             | ショート17個            | 25   |

【0068】(表1)より明らかな通り、比較例1の電解液のみを用いて構成したアルミニウム電解コンデンサでは、本発明の実施の形態1～11と比較して著しくインピーダンスが大きい。

【0069】比較例5のセバレータの導電化の手段にカーボン繊維を織り込んだカーボン布を用い、低抵抗化を図ったアルミニウム電解コンデンサでは、比較例1に比べるとインピーダンスは良化しているものの本発明の実施の形態1～11と比較するとインピーダンスが大きいことが判る。

【0070】比較例2の導電性高分子(ポリエチレンジオキシチオフェン層)のみで電解液を有しないアルミニウム電解コンデンサや、比較例3の有機半導体(7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体層)のみで電解液を有しないアルミニウム電解コンデンサや、比較例6のセバレータの導電化の手段に水分散型のコロイダルグラファイトの塗布を用い低抵抗化を図ったアルミニウム電解コンデンサでは、温度85℃-直流電圧63Vを印加するエージング処理中に全数ショート(耐電圧不足による電極間の短絡)が発生した。

【0071】比較例4の固体有機導電材の代わりに、固体無機導電材である二酸化マンガンをを用いたアルミニウム電解コンデンサでは、インピーダンスは良好であるものの、導電材が無機質であるために有機物である電解液が拡散しにくく、誘電体酸化皮膜の修復性が十分に確保できなかったため、エージング中にわずかではあるがショート発生している。

【0072】以上のことから、本発明の電解コンデンサは、容易な工程で、インピーダンス特性、漏れ電流、信頼性に優れた、耐電圧の高い電解コンデンサを得ることができるものである。本発明の実施の形態のうち、電解液Dを用いた本発明の実施の形態6においては、電解液の火花発生電圧が80V以下であるため耐電圧が十分ではなく、エージング中のショート発生はなかったものの、他の実施の形態と比較して漏れ電流値が高い傾向にある。本発明の効果を耐電圧、漏れ電流面において十分に発揮するためには、必須条件ではないものの、極力電解液の火花発生電圧を80V以上とすることが望ましい。

【0073】また、本発明の実施の形態のうち、電解液Cを用いた本発明の実施の形態5においては、電解液の伝導度が1.0mS/cm未満であるために伝導度が十分でなく、他の実施の形態と比較してインピーダンスが高い傾向にある。本発明の効果をインピーダンス性能面において十分に発揮するためには、必須条件ではないものの、極力電解液の伝導度を1.0mS/cm以上とすることが望ましい。

【0074】(表2)は本発明の実施の形態1～11のアルミニウム電解コンデンサを温度60℃-相対湿度95%RH中で定格電圧50Vを連続印加する試験を1000h行った後の、封口部材面の様子を観察した結果である。いずれも試験個数は20個である。

【0075】

【表2】

| 60℃-95%RH耐湿試験1000h後の封口面の様子 |                 |
|----------------------------|-----------------|
| 実施の形態1                     | 全数異常なし          |
| 実施の形態2                     | 全数異常なし          |
| 実施の形態3                     | 全数異常なし          |
| 実施の形態4                     | 全数異常なし          |
| 実施の形態5                     | 全数異常なし          |
| 実施の形態6                     | 負極リード部より液漏れ2個発生 |
| 実施の形態7                     | 全数異常なし          |
| 実施の形態8                     | 全数異常なし          |
| 実施の形態9                     | 全数異常なし          |
| 実施の形態10                    | 全数異常なし          |
| 実施の形態11                    | 全数異常なし          |

【0076】(表2)から明らかなように、いずれの実施の形態においても著しい異常は観察されなかったが、電解液Dを用いた実施の形態6においては、電解質塩基の水素イオン濃度が $1.0 \times 10^{-13}$ モル/dm<sup>3</sup>未満の強塩基性の塩基であるため、高温-高湿複合環境下での長時間に及ぶ試験においては、強塩基性の塩基の影響により封口部材(封口部分)が損傷しやすく、その結果2つほど液漏れが発生していた。本発明の効果を信頼性面において十分に発揮するためには、必須条件ではないものの、極力電解質を構成する塩基において、塩基または塩基の水酸化物の濃度が1重量%であり測定温度が30℃の時の塩基または塩基の水酸化物の水溶液中における水素イオン濃度が $1.0 \times 10^{-13}$ モル/dm<sup>3</sup>以上であるものを選択することが望ましい。

【0077】次に、本発明の実施の形態1～11および比較例2～3の方法を同じように再度用いて、定格電圧6.3V静電容量1000μFのアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子を封口部材Aと共にアルミニウム製の金属ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、ポリフェニレンサルファイド製の樹脂座板を取り付け、縦型の面実装型のアルミニウム電解コンデンサを構成した(サイズ:φ10mm×L10mm)。このように構成した面実装型のアルミニウム電解コンデンサをガラスエポキシ基板(厚さ2mm)にクリーム半田(Sn-Pb共晶組成)を用いて実装し、赤外-熱風併用のリフロー炉を通過(ピーク温度240℃、200℃以上の温度に曝される時間50秒)させることによる実装-耐熱試験を実施した(試験個数20個)。

【0078】その結果、本発明の実施の形態1～11の方法による構成した面実装型のアルミニウム電解コンデンサは、電解質として固体有機導電材に加えた沸点200℃以上の有機溶媒からなる電解液を用いているため、部材に吸着している水によるコンデンサ内部の圧力上昇が抑制された結果、封口部材の飛び出しや封口部材面の膨れによる実装不良等の不具合は生じなかった。一方、

固体有機導電材のみを電解質とする比較例2～3の方法により構成した面実装型のアルミニウム電解コンデンサでは、吸着水によるコンデンサ内部の圧力上昇が著しいため、20個全数封口部材の飛び出しに至った。この結果から明らかなように、本発明の実施の形態の方法により構成した面実装型のアルミニウム電解コンデンサは、固体有機導電材に加えて沸点200℃以上の有機溶媒からなる電解液を併せて備えることにより、実装時の耐熱性も向上できるものである。

【0079】

【発明の効果】以上のように本発明による電解コンデンサは、インピーダンス特性、漏れ電流、信頼性に優れた耐電圧の高い電解コンデンサを得ることができるものであり、その工業的価値は大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)本発明の第1の実施の形態による電解コンデンサの構成を示した部分断面斜視図

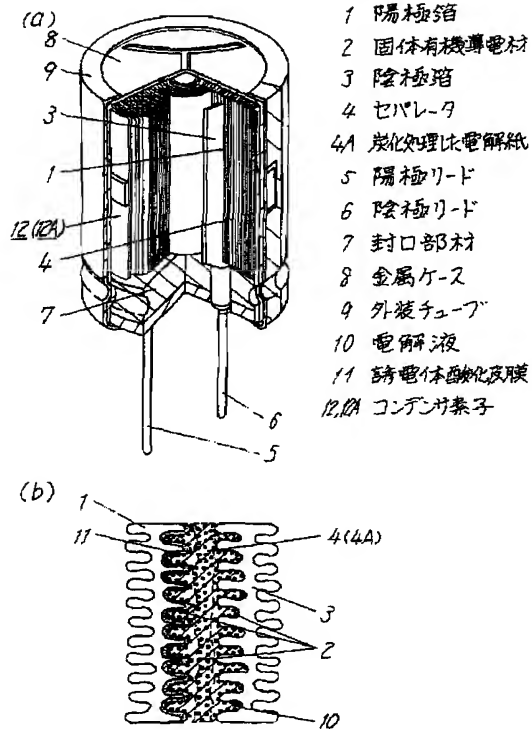
(b)同コンデンサ素子の要部を拡大した概念図

【図2】(a)～(g)同実施の形態による電解コンデンサの陽極箔を製造する製造工程図

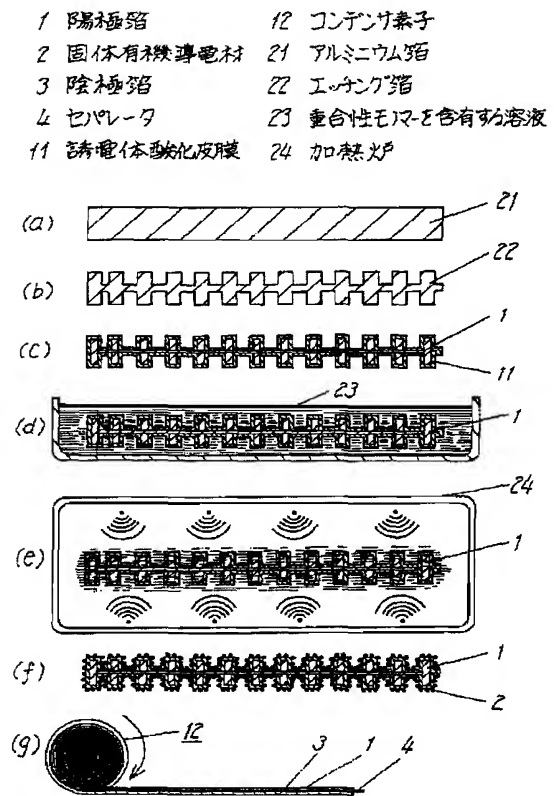
【符号の説明】

- 1 陽極箔
- 2 固体有機導電材
- 3 陰極箔
- 5 陽極リード
- 6 陰極リード
- 7 封口部材
- 8 金属ケース
- 9 外装チューブ
- 10 電解液
- 11 誘電体酸化皮膜
- 21 アルミニウム箔
- 22 エッチング箔
- 23 重合性モノマーを含有する溶液
- 24 加熱炉

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 岩元 茂芳  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内